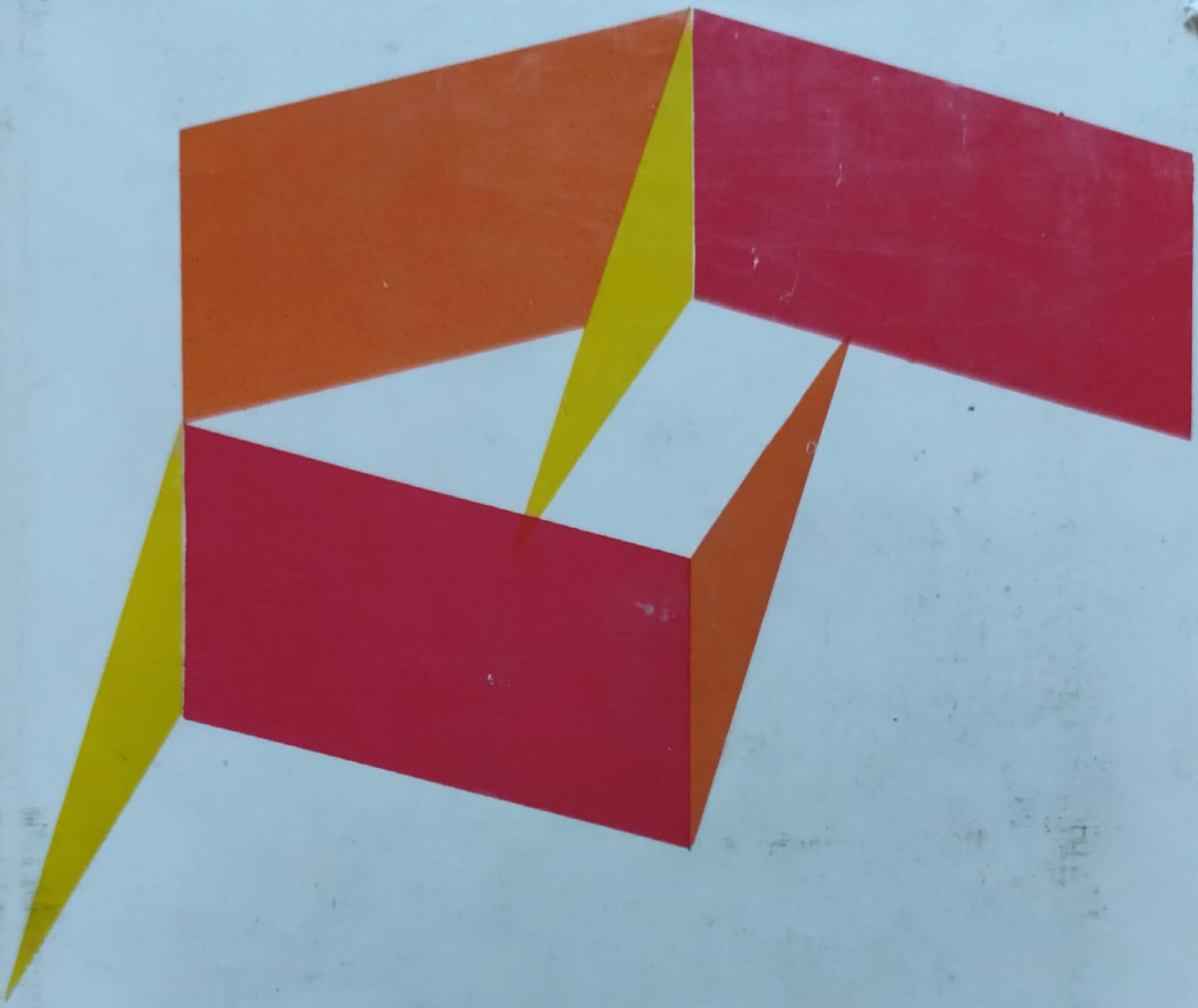


florin badea

MECANISME DE REACŢIE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Editura ştiinţifică

Scanned with OKEN Scanner

DR. F. BADEA *s-a născut în București în anul* 1931. *A urmat Facultatea de chimie industrială din București, fiind repartizat la absolvirea acestei facultăți ca asistent la catedra de chimie organică condusă de regretatul profesor Costin D. Nenițescu. Acestuia, autorul îi datorează dragostea și pasiunea pentru cercetarea în chimia organică. În momentul de față, dr. Badea este conferențiar în cadrul aceleiași catedre, predînd de mai mulți ani cursuri dedicate problemelor teoretice de chimie organică.*

Domeniul tezei de doctorat a autorului a fost acela al mecanismului reacțiilor de adiție și eliminare. Mai tîrziu, dr. Badea a fost atras de studiul reacțiilor de solvoliză, iar o scurtă specializare în S.U.A., la prof. Cram, l-a apropiat pe autor de reacțiile carbanionice. Astfel, atît activitatea științifică cît și activitatea sa didactică l-au stimulat pe autor să scrie lucrarea de față.

Scanned with OKEN Scanner

dr. ing. florin badea
Conf. universitar
Institutul Politehnic
Facultatea de Chimie industrială

Mecanisme de reacție în chimia organică

Ediția a II-a revăzută și completată

editura științifică, 1973

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Industria chimică a atins nivelul ei înalt și volumul de producție actual datorită aplicării și exploatării sistematice a tuturor cuceririlor științei. Sute și mii de substanțe, scoase la iveală de cercetarea fundamentală, considerate multă vreme ca simple curiozități de laborator, sînt produse la scară industrială și utilizate ca bunuri de consum sau ca auxiliari în alte ramuri de producție. Cele mai abstracte și subtile concepte ale fizicii și chimiei stau la baza unor procedee industriale, servesc la înțelegerea și, prin aceasta, la dirijarea proceselor chimice și fizice ce stau la baza acestor procedee.

Colaborarea între știință și tehnică este în prezent mai strînsă decît oricînd în istoria omenirii. Orice progres al științei găsește, după scurtă vreme, un ecou în tehnică. Fenomenul este, într-o oarecare măsură, reversibil: multe cuceriri ale tehnicii determină cercetări și noi descoperiri științifice.

Colaborare înseamnă creație printr-un efort comun. Orice colaborare în domeniul științific și tehnic presupune, înainte de toate, informare. Un om de știință, neinformat despre alte ramuri ale științei decît acelea în care este specializat și despre industria ce corespunde specialității sale, este lipsit de multe posibilități de înțelegere și de acțiune în propriul său domeniu. Mult mai serios handicapat este un om al tehnicii, neinformat în ramura științifică aferentă domeniului său de lucru.

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltarea uriașă și rapidă a chimiei fac ca informarea, chiar într-un domeniu circumscris și limitat, să devină din ce în ce mai grea și, pentru mulți, imposibilă. De aceea monografiile științifice, care rezumă, concentrează și prezintă esența unui anumit domeniu științific devin din ce în ce mai căutate. Pentru a fi utile, monografiile de acest fel trebuie să îndeplinească o serie de condiții: trebuie să îmbrățișeze un domeniu suficient de larg și important pentru a interesa un număr mai mare de cititori și totodată suficient de îngust pentru a permite autorului cuprinderea sa completă. Prin cuprindere completă nu înțeleg citarea întregii literaturi a subiectului, ci doresc să spun că din monografie nu trebuie să lipsească nici una din lucrările sau descoperirile care au îmbogățit domeniul respectiv cu un aport nou sau care sînt indispensabile pentru a oglindi corect acel domeniu științific, așa cum văile, culmile și piscurile definesc un anumit domeniu geografic. Vreau să sugerez prin aceasta că autorul unei asemenea monografii nu poate să fie un simplu compilator al literaturii, difuză, impersonală, haotică și uneori contradictorie, ci trebuie să prezinte cititorului un material filtrat, ordonat și sistematizat, o imagine personală a domeniului respectiv.

Cartea pe care ne-o dăruiește astăzi doctorul Florin Badea îndeplinește aceste condiții și autorul a reușit performanța ai cărei parametri i-am schițat mai sus. Chimia organică a depășit de mult stadiul descriptiv. Cercetători iscusiți au creat o teorie fizico-chimică a chimiei organice. A cunoaște chimia organică înseamnă, în prezent, a poseda elementele acestei teorii. Mulți autori celebri s-au întrecut în a ne prezenta tratate și monografii tratînd despre acest subiect. Cartea doctorului Badea nu se inspiră de la cele existente. Comparabilă ca nivel cu cele mai bune dintre acestea și întrecînd pe multe dintre ele, cartea doctorului Badea ne prezintă chimia organică sub un unghi nou, original, ceea ce implică o înțelegere aprofundată a subiectului, o experiență proprie îndelungată și o cantitate de muncă greu de imaginat de către cei neinițiați.

Urez cărții doctorului Badea succesul pe care sînt convins că îl merită. Felicit Editura Științifică pentru inițiativa de a tipări această carte.

Acad. Prof. C. D. NENIȚESCU

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

PREFAŢA 5

PARTEA I

STRUCTURA ŞI REACŢIILE COMPUŞILOR ORGANICI

CAPITOLUL I

LEGĂTURA CHIMICĂ

1. Mecanism de reacţie 17

2. Teoria mecanic cuantică a legăturii chimice 19

2.1. Funcţii de undă. Operatorul hamiltonian 19
2.2. Atomul de hidrogen 21
2.3. Orbitali atomici ai atomilor superiori 24
2.4. Orbitali moleculari. Legătura covalentă 25
2.4.1. Metoda orbitalilor moleculari. Legătura σ 26
2.4.2. Metoda orbitalilor moleculari. Legătura π 30
2.5. Studiul teoretic al moleculelor 32
2.5.1. Aproximaţia Hückel (metoda LCAO-HMO) 32
2.5.2. Legături π localizate 34
2.5.3. Legături π delocalizate 35
2.5.4. Calculul coeficienţilor LCAO 44
2.5.5. Semnificaţia coeficienţilor LCAO 48

Scanned with OKEN Scanner

2.5.6. Sisteme heteroatomice 51

2.6. Alte metode de calcul 53

2.6.1. Metoda Wheland 53
2.6.2. Metoda Dewar (metoda perturbației) 54
2.6.3. Metode de spin 56

2.7. Stări fundamentale și stări excitate 56

2.7.1. Configurații electronice 56
2.7.2. Niveluri vibratorii. Energia de vibrație de punct zero 58
2.7.3. Stări excitate 60
2.7.4. Procese termice, procese fotochimice 63

3. Probleme 63

CAPITOLUL II

REACȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

1. Reacții de echilibru. Mărimi termodinamice 66

2. Cinetică chimică 71

2.1. Viteză de reacție 71
2.2. Etapa determinantă de viteză. Etapa determinantă de produși 73
2.3. Teoria stării de tranziție 75

3. Acizi și baze 80

3.1. Definiție 80
3.2. Măsurarea constantelor de aciditate, respectiv bazicitate 82
3.3. Funcții de aciditate 84
3.4. Reacții catalizate de acizi și baze 87
3.5. Acizi Lewis. Acizi duri și moi 90

4. Control termodinamic și control cinetic 92
5. Relații liniare de energie liberă 95

5.1. Compensarea entalpiilor și entropiilor de reacție 95
5.2. Relații între structura chimică și reactivitate 96

5.2.1. Relația $\rho\sigma$ a lui Hammett 96
5.2.2. Dependența constantei ρ cu temperatura 102
5.2.3. Relația $\rho^*\sigma^*$ a lui Taft 103
5.2.4. Relația $\rho\sigma^+$ a lui Brown 107
5.2.5. Calculul constantelor de substituent 109

5.3. Alte tipuri de relații liniare de energie liberă 111

6. Clasificarea reacțiilor organice 111

6.1. Reactanți 112

Scanned with OKEN Scanner

6.2. Tipuri de reacţii elementare 114

7. Probleme 117

PARTEA A II-a

REACŢII HETEROLITICE

A. Reacţii de substituţie nucleofilă..... 123

CAPITOLUL III

STUDIUL MECANISMELOR DE REACŢIE ÎN SUBSTITUŢIA NUCLEOFILĂ LA CARBONUL SATURAT

1. Clasificarea reacţiilor de substituţie nucleofilă..... 125
2. Mecanismul unimolecular şi mecanismul bimolecular..... 128
3. Criterii de recunoaştere a mecanismelor unimoleculare şi bimoleculare 133

3.1. Criteriul cinetic 133

3.1.1. Ecuaţia de viteză 133
3.1.2. Corelări de viteză de reacţie cu factori structurali..... 138
3.1.3. Corelări de viteză de reacţie cu factori externi. Dizolvant 147
3.1.4. Corelări de viteză de reacţie cu factori externi. Efecte saline 155
3.1.5. Corelări de viteză de reacţie cu factori externi. Reactant nucleofil. Cataliză electrofilă 166

3.2. Criteriul stereochimic 174

3.2.1. Stereochimia substituţiei nucleofile bimoleculare..... 175
3.2.2. Stereochimia reacţiilor de substituţie nucleofilă unimoleculară 177

3.3. Criteriul produşilor de reacţie..... 182

3.3.1. Metode pseudocinetice 183
3.3.2. Metoda atomilor marcaţi 185
4. Probleme 186

CAPITOLUL IV

REACTIVITATEA ÎN SUBSTITUŢIA NUCLEOFILĂ LA CARBONUL SATURAT

1. Delimitarea între mecanismul unimolecular şi bimolecular..... 192
2. Efecte electronice 196

2.1. Derivaţi de alchil şi cicloalchil..... 196
2.2. Derivaţi nesaturaţi 200
2.3. Derivaţi benzilici 206
2.4. Substituţia heteroatomică 207

Scanned with OKEN Scanner

3. Efecte sterice 208

4. Participarea grupelor vecine 213

4.1. Asistenţă anchimerică. Ioni clasici şi neclasici..... 213
4.2. Atom de halogen vecin 218
4.3. Atom de oxigen vecin 221
4.4. Alţi atomi posedînd electroni neparticipanţi..... 225
4.5. Participarea legăturilor π şi σ la centrul de reacţie..... 226

4.5.1. Ruta π şi ruta σ în formarea ionilor neclasici..... 226
4.5.2. Participarea dublei legături din sistemele homoalilice.... 234
4.5.3. Participarea dublelor legături mai depărtate..... 239
4.5.4. Ionul neclasic de norbornil 242
4.5.5. Ionul de biciclobutoniu 250
4.5.6. Homoconjugare şi homoaromaticitate 256
4.5.7. Participarea nucleelor aromatice (ionul de fenoniu)..... 261

5. Carbocationi 265

5.1. Nomenclatură 265
5.2. Structura ionilor de carbeniu 268
5.3. Obţinerea carbocationilor 269
5.4. Stabilitatea şi clasificarea carbocationilor 272
5.5. Reacţiile carbocationilor 277

6. Deplasări nucleofile solvolitice 279

6.1. Dizolvanţi puternic nucleofili şi slab acizi..... 280
6.2. Dizolvanţi nenucleofili, neacizi 282
6.3. Dizolvanţi slab nucleofili şi acizi..... 284
6.4. Concluzii finale 292

7. Probleme 293

CAPITOLUL V

SUBSTITUŢIA NUCLEOFILĂ LA CARBONUL AROMATIC

1. Tipuri de mecanisme 297

2. Mecanismul unimolecular. Reacţii ale sărurilor de diazoniu..... 300

3. Mecanismul bimolecular 304

3.1. Cinetică. Reactivitate-funcţie de natura substratului..... 305
3.2. Izolarea intermediarilor 307
3.3. Grupă deplasată. Efectul dizolvantului 309
3.4. Efecte sterice 311

4. Substituţia nucleofilă aromatică prin intermediari arinici..... 312

4.1. Dehidrobenzenul sau benzinul 312
4.2. Structură 314

Scanned with OKEN Scanner

4.3. Reactivitatea benzinului. Alte metode de obţinere..... 315
5. Alte tipuri de mecanisme 317
6. Probleme 319

B. Substituţia electrofilă 322

CAPITOLUL VI

SUBSTITUŢIA ELECTROFILĂ AROMATICĂ

1. Exemple de reacţii 324
2. Particularităţile substituţiei electrofile aromatice..... 326
2.1. Reactant electrofil 326
2.2. Substratul aromatic 328
2.2.1. Efecte de orientare 328
2.2.2. Intermediari. Complecşi σ şi complecşi π..... 333
2.2.3. Control termodinamic şi control cinetic în substituţia electrofilă aromatică 341
3. Reactivitate 346
3.1. Ecuaţii generale de viteză 346
3.2. Tratare teoretică a reactivităţii 348
3.3. Reactivităţi relative 354
3.4. Reactivitatea şi orientarea în poziţiile *orto—para*..... 362
4. Mecanisme şi reactivitate în cele mai importante reacţii de substituţie electrofilă aromatică 366
4.1. Reacţia de halogenare 366
4.2. Reacţia de nitrare 371
4.3. Reacţii de alchilare şi acilare Friedel-Crafts..... 377
4.3.1. Mecanismul reacţiilor de alchilare Friedel-Crafts..... 378
4.3.2. Reacţii de acilare 386
4.3.3. Reacţii ale hidrocarburilor aromatice înrudite cu alchilarea şi acilarea Friedel-Crafts 391
4.3.4. Reacţii ale alcanilor şi alchenelor înrudite cu reacţia Friedel-Crafts 392
5. Probleme 398

CAPITOLUL VII

SUBSTITUŢIA ELECTROFILĂ LA ATOMUL DE CARBON SATURAT..... 402
1. Mecanismul bimolecular 403
1.1. Stări de tranziţie 403

Scanned with OKEN Scanner

1.2. Reacţii SE2 mai importante 407
1.2.1. Schimbul de hidrogen şi reacţii înrudite..... 407
1.2.2. Deplasări de hidrogen prin alţi electrofili 410
1.2.3. Deplasări electrofile (SE2) la legături carbon-metal..... 414
2. **Mecanismul unimolecular** (SE1) 417
2.1. Carbanionii 418
2.2. Stereochimia reacţiilor de substituţie SE1 423
2.3. Reacţii de schimb izotopic, racemizare şi halogenare..... 429
2.4. Echilibre tautomere şi reacţii înrudite..... 432
2.5. Alte reacţii carbanionice 436
3. **Probleme** 441
C. Reacţii de eliminare şi adiţie 443
CAPITOLUL VIII
REACŢII DE ELIMINARE
1. **Definiţie, clasificare** 443
2. **Tipuri de mecanisme în reacţiile de eliminare** 444
3. **Eliminarea α (Eα)** 447
3.1. Produşi şi mecanism 447
3.2. Eliminări α-carbanionice în medii protice..... 454
3.3. Eliminări α-carbanionice în medii aprotice 457
4. **Eliminări β (Eβ)** 461
4.1. Eliminarea E1cB 462
4.2. Eliminarea E1 467
4.2.1. Structura radicalului organic. Efecte de orientare..... 468
4.2.2. Influenţa grupei X care părăseşte molecula..... 470
4.2.3. Rolul dizolvantului şi gegenionului în eliminarea E1..... 471
4.2.4. Formarea alchenelor prin deshidratarea alcoolilor..... 474
4.3. Eliminarea bimoleculară E2 477
4.3.1. Cinetică. Stări de tranziţie 477
4.3.2. Efecte de orientare în eliminarea bimoleculară..... 480
4.3.3. Stereochimia eliminării E2 484
4.4. Raportul dintre produşii de eliminare şi substituţie într-o eliminare β (E/S) 492
5. **Eliminări γ (Eγ)** 495
6. **Reacţii de eliminare prin atacul bimolecular al bazei la atomul de carbon** (eliminări E2C) 497
7. **Probleme** 500

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IX

REACȚII DE ADIȚIE

1. Definiție. Clasificare 502

2. Adiții electrofile la dubla legătură carbon-carbon 503

2.1. Adiții de halogen 504

2.1.1. Natura produșilor de reacție 504
2.1.2. Stereochimia adiției halogenilor 508
2.1.3. Măsurători cinetice 517
2.1.4. Reversibilitatea reacțiilor de adiție. Izolarea de intermediari 521
2.1.5. Adițiile de halogen la diene 522
2.1.6. Alte reacții de adiție electrofilă asemănătoare adiției halogenilor 524

2.2. Adiția acizilor la alchene 527

2.2.1. Adiția hidracizilor 527
2.2.2. Hidratarea alchenelor 531

2.3. Reacții electrofile ale ciclopropanului 533

3. Adiții nucleofile la grupa carbonil 536

3.1. Reacțiile grupei carbonil 536
3.2. Adiția carbanionilor la grupa carbonil 539
3.3. Stereochimia adițiilor nucleofile la grupa carbonil 541

4. Adiții nucleofile la alchene și alchine 546

5. Reacții de polimerizare ionică 548

6. Probleme 552

PARTEA A III-a

REACȚII HOMOLITICE ȘI REACȚII DE REORGANIZARE A COMPUȘILOR NESATURAȚI

CAPITOLUL X

REACȚII HOMOLITICE

1. Radicali liberi. Reacții radicalice 557

1.1. Radicali liberi intermediari în reacții chimice 557
1.2. Clasificarea reacțiilor radicalice 559
1.3. Caracteristicile reacțiilor radicalice 561
1.4. Reacții radicalice în soluție. Efectul de cușcă 562

2. Reacții de formare 567

2.1. Descompuneri termice 567

2.1.1. Descompunerea termică a compușilor organometalici 567
2.1.2. Descompunerea azoderivaților 569
2.1.3. Descompunerea compușilor peroxidici și hidroperoxidici .. 571

2.2. Descompuneri fotochimice 577

Scanned with OKEN Scanner

3. **Transformări radicalice** 587
4. **Reacţiile radicalilor liberi** 589
4.1. Reacţii de deplasare 589
4.2. Reacţii de adiţie radicalică 596
4.3. Substituţia aromatică homolitică 599
4.4. Reacţii de polimerizare şi copolimerizare 602
5. **Reacţii de combinare şi disproporţionare** 608
6. **Probleme** 612

CAPITOLUL XI

REACŢII DE REORGANIZARE TERMICĂ ŞI FOTOCHIMICĂ A COMPUŞILOR NESATURAŢI. REACŢII FĂRĂ MECANISM

1. **Consideraţii generale** 615
2. **Transformări sigmatropice** 620
2.1. Mecanismul electronic al transformărior sigmatropice 620
2.2. Transpoziţia Cope 625
2.3. Transpoziţia Claisen 628
2.4. Alte tipuri de transformări sigmatropice 632
3. **Transformări electrociclice** ($\pi \longrightarrow \sigma$) 634
3.1. Mecanism electronic 634
3.2. Transformări electrociclice 1—3 şi 1—5 637
3.3. Transformări electrociclice 1—4 639
3.4. Transformări electrociclice 1—6 642
4. **Reacţii de cicloadiţie** 648
4.1. Clasificare 648
4.2. Corelarea simetriei orbitalilor moleculari în transformările $n\pi \rightarrow n\sigma$ de ordin superior 650
4.3. Sinteza dien (cicloadiţie 2+4) 657
4.3.1. Măsurători cinetice 658
4.3.2. Efecte de orientare 660
4.3.3. Reactivitate. Dienă 662
4.3.4. Reactivitate. Filodienă 664
4.3.5. Stereochimie 666
4.3.6. Efecte izotopice secundare. Termochimie 669
4.3.7. Reacţii Diels-Alder nesincrone 671
4.4. Alte tipuri de cicloadiţii 677
4.4.1. Cicloadiţii 2+1 677
4.4.2. Cicloadiţii 2+3 (adiţii 1,3-dipolare) 680
4.4.3. Cicloadiţii 2+2 684
5. **Probleme** 687
Indice de subiecte 691
Indice de autori 709

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA I

Structura și reacțiile compușilor organici

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

Legătura chimică

1. MECANISM DE REACȚIE

O reacție chimică constă într-o redistribuire a electronilor de valență între moleculele (și/sau ionii) care iau parte la reacție. Conform teoriei electronice această redistribuire trebuie să aibă loc cu minimum de modificări față de structura inițială. Reacțiile chimice organice care nu ascultă de acest principiu sînt în realitate o succesiune de reacții, în fiecare treaptă a procesului fiind respectat principiul modificării minime. Defalcarea unui proces chimic pe etape, cu specificarea fiecărui intermediar de reacție (izolabil sau neizolabil) constituie ceea ce în mod curent se numește *mecanism de reacție*.

Pentru un proces chimic oarecare ne putem imagina mai multe căi de reacție, fiecare dintre ele constituind o schemă sau un mecanism probabil al reacției. Pentru a alege între mai multe scheme posibile mecanismul adevărat de reacție, este necesar ca, pe baza schemelor propuse, să stabilim o serie de relații matematice între mărimi și cantități măsurabile. Aceste relații urmează să fie apoi verificate pe baza materialului experimental existent sau pe baza unui material experimental nou. Rezultă de aici că un mecanism de reacție nu se limitează numai la o simplă defalcare a etapelor unui proces chimic oarecare. El trebuie să cuprindă și un ansamblu de relații matematice între mărimi fizice și fizico-chimice măsurabile. Cu alte cuvinte, un mecanism de reacție reprezintă un tablou al tuturor proceselor fizice și chimice care au loc din momentul amestecării reactanți-

lor și pînă în momentul formării produșilor, tablou completat în cea mai mare parte prin studiu experimental. Scopul oricărui studiu de mecanism de reacție este să găsească posibilitatea de a prevedea reactivitatea chimică în funcție de structura moleculară. În ce măsură teoria modernă a reușit să se apropie de acest deziderat se va arăta în cele ce urmează.

După cum s-a indicat mai sus, completarea tabloului unui mecanism de reacție se face în special prin studiu experimental. În acest studiu se folosesc, pe lîngă metodele clasice ale chimiei organice, metode fizice (pentru identificarea naturii produșilor de reacție sau a structurii acestora) și metode fizico-chimice (pentru studiul propriu-zis al reacțiilor chimice). Aplicarea metodelor chimiei fizice la studiul reacțiilor chimice organice a dus la nașterea chimiei fizice organice[1]. Desigur că nu există o chimie fizică pentru compuși organici și o chimie fizică pentru compuși anorganici. Denumirea nu sugerează altceva, decît importanța aplicării metodelor chimiei fizice la studiul reacțiilor chimice organice.

Pe lîngă acest studiu cu caracter experimental, reacțiile chimiei organice pot fi studiate și teoretic din punctul de vedere al mecanicii cuantice. Aplicarea metodelor mecanicii cuantice la probleme de chimie a dus la nașterea chimiei cuantice[2]. Deși rezultatele aplicării chimiei cuantice la studiul proceselor chimiei organice sînt încă modeste, aceste rezultate demonstrează că nu poate fi departe timpul cînd, fără experiență, cu ajutorul calculatoarelor electronice, se va putea prevedea mersul oricărei reacții chimice.

Este evident că în decursul timpului concepția pe care o avem despre o reacție chimică se schimbă. Cele mai multe concepții despre reacțiile chimice pe care le avem în prezent nu sînt decît schițe sumare, mai mult sau mai puțin corecte. Descoperirea unor detalii noi, modificarea altor detalii imprecis sau incorect conturate depind în mare măsură de precizia și exactitatea aparatelor cu care lucrăm. Ne punem atunci pe bună dreptate întrebarea, cît este de util un studiu de mecanism de reacție. După cum arăta Hammett[1] „utilitatea unui mecanism de reacție

[1] Vezi de ex. L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1941. Ed. a II-a, 1970.
[2] R. DAUDEL, R. LEFEBVRE și C. MOSER, *Quantum Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1965.

Scanned with OKEN Scanner

nu trebuie apreciată după corespondența sa față de un adevăr absolut și necunoscut, ci după puterea acestuia de a corela toate datele existente și posibilitatea de a prevedea material experimental nou".

2. TEORIA MECANIC CUANTICĂ A LEGĂTURII CHIMICE

Majoritatea reacțiilor chimice organice sînt procese de desfacere și refacere de legături covalente. O teorie a reacțiilor chimice este în primul rînd o teorie a legăturii covalente. Teoria electronică a dat o explicație calitativă acestei legături, explicație în ale cărei detalii nu este cazul să intrăm aici. Interpretarea cantitativă a legăturii covalente a fost dată de mecanica cuantică. Dată fiind importanța chimiei cuantice pentru chimia organică teoretică, în cele ce urmează vom schița pe scurt principalele concluzii ale acestei teorii[3,4].

2.1 FUNCȚII DE UNDĂ. OPERATORUL HAMILTONIAN

Cel mai simplu atom, atomul de hidrogen, este constituit dintr-o particulă electrică de masă m care se mișcă în cîmpul electric al unui nucleu. În mecanica clasică problema mișcării particulei se reduce la construirea traiectoriei acestei particule.

Spre deosebire de mecanica clasică, mecanica ondulatorie nu este interesată în traiectoria particulei ci în probabilitatea (dP) a găsirii acestei particule într-un element de volum dv din spațiul care înconjură nucleul. Probabilitatea fiind pozitivă, factorul de proporționalitate se va scrie la patrat, astfel că

$$dP = \psi^2 dv. \qquad (1)$$

Modulul ψ este funcție de poziția nucleelor și de timp. Pentru sisteme *staționare*, acesta variază numai cu poziția electronului față de nucleu. Prin analogie cu alte fenomene ondulatorii,

[3] M.J.S. DEWAR, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw Hill Book Comp., New York, 1969.

[4] A. STREITWIESER, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York, 1961; E. HEILBRONNER și H. BOCK, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, 1968.

Scanned with OKEN Scanner

ψ corespunde unei amplitudini, anume amplitudinea undei electronice și este de obicei numit *funcție de undă orbitalică* sau pe scurt *orbital*. Funcția ψ^2 (sau în cazul funcțiilor complexe $\psi\psi^*$ în care ψ^* este funcția conjugată) reprezintă probabilitatea ca un electron să fie găsit într-un anumit punct al spațiului sau pur și simplu densitatea electronică.

Punînd condiția ca electronul să nu se găsească decît în spațiul din jurul nucleului, probabilitatea în acest caz va fi unu, adică:

$$\int \psi^2 dv = 1 \tag{2}$$

care reprezintă *condiția de normare* a funcției de undă[5].

Funcția de undă ψ trebuie să fie o soluție a unei ecuații care în cazul atomului de hidrogen a fost pentru prima oară formulată de Schrödinger[6]:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+V\psi=E\psi \tag{3}$$

în care, E este energia totală a sistemului, V este energia potențială, m este masa electronului, h este constanta lui Planck iar x, y, z — coordonatele electronului.

Ecuația (3) este o ecuație diferențială și ca orice ecuație diferențială poate admite o infinitate de soluții. Pentru a se obține soluții care să aibă o semnificație fizică se demonstrează că energia totală E nu poate admite decît anumite valori discrete, numite *valori proprii* (*eigen* valori), determinate de un număr întreg n, numit număr cuantic principal.

$$E=\frac{n^2h^2}{8\pi^2 mr^2} \qquad \begin{array}{l} r = \text{distanța electronului de nucleu} \\ n = 1,2\ldots \end{array} \tag{4}$$

Rezultă de aici că fiecărui număr cuantic n îi va corespunde o energie E_n și o funcție de undă ψ_n.

Ecuația lui Schrödinger (3) poate fi scrisă într-o formă mult mai simplă, folosindu-ne de noțiunea de operator. Știind că un operator indică operația matematică care trebuie aplicată unei funcții, observăm că asupra funcției ψ trebuie să aplicăm în

[5] În cazul funcțiilor complexe, condiția de normare este $\int \psi\psi^* \, dv = 1$.

[6] E. SCHRÖDINGER, în „Ann. Physik", *79*, 361 (1926).

partea stîngă a ecuației (3) două operații. O primă operație simplă constă în multiplicarea funcției ψ cu potențialul V. Acesta este deci un operator pe care îl vom numi *operatorul potențial.* O a doua operație, mai complexă, pe care o aplicăm funcției ψ este de diferențiere. Operatorul corespunzător, numit *operator laplacean*, este dat de:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{5}$$

Cu această notație, ecuația (3) devine:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi. \tag{6}$$

Prin analogie cu denumirea de operator potențial pentru V, se numește *operator cinetic* și se notează cu T, operatorul

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2. \tag{7}$$

Ecuația (6) devine în acest caz:

$$(T + V)\psi = E\psi \tag{8}$$

Operatorul cinetic și operatorul potențial $(T + V)$ constituie, la rîndul lor, un nou operator numit hamiltonian. Notînd acest operator cu H se obține expresia cea mai generală a ecuației lui Schrödinger:

$$H\psi = E\psi. \tag{9}$$

Se poate alcătui hamiltonianul H și pentru alți atomi sau molecule. Problema este de a găsi funcții de undă ψ și valori proprii E care să corespundă acestui hamiltonian. Asemenea soluții complete ale ecuației de undă nu au putut fi găsite decît în puține cazuri datorită dificultăților matematice. De obicei se caută soluții aproximative corespunzînd unor hamiltonieni neexplicitați sau formulați aproximativ. Aceasta este, pentru moment, metoda ce interesează chimia organică.

2.2. ATOMUL DE HIDROGEN

Chiar în cazul atomului de hidrogen, rezolvarea ecuației de undă implică greutăți de calcul deosebite. Pentru obținerea unor soluții acceptabile din punct de vedere fizic, pe lîngă numă-

Scanned with OKEN Scanner

rul cuantic principal n mai trebuie să se introducă încă două numere cuantice, numărul cuantic azimutal, l, și numărul cuantic magnetic, m. Numărul cuantic azimutal, l, poate lua valorile întregi 0, 1...$n-1$ și el determină simetria funcției de undă ψ. Orientarea acestor funcții este determinată de numărul cuantic magnetic, m, care poate lua toate valorile întregi, inclusiv zero, între $-l$ și $+l$. Rezolvarea ecuației de undă în acest caz duce la obținerea mai multor funcții de undă ψ (orbitali). Uzual, acești orbitali se desemnează cu o cifră, care reprezintă valoarea lui n, și cu o literă care desemnează pe l (s pentru $l = 0$, p pentru $l = 1$, d pentru $l = 2$ etc.), de ex. ψ_{1s}, ψ_{2p}. Energia corespunzătoare unui orbital este desemnată de numerele cuantice n și l.

Soluțiile obținute pentru atomul de hidrogen sînt arătate în tabelul I.1.

TABELUL I. 1.

Expresiile funcțiilor de undă orbitalice ψ (orbitali) pentru atomul de hidrogen.

Număr cuantic principal	Număr cuantic azimutal	Număr cuantic magnetic	Expresia lui ψ
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$
	$l = 1$	$m = -1$	$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} re^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$
		$m = 0$	$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} re^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta\cos\varphi$
		$m = +1$	$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} re^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta\sin\varphi$

Scanned with OKEN Scanner

În expresiile din tabel, distanța electronului de nucleu, r, și unghiurile θ și φ determină poziția electronului. Constanta a are valoarea razei din modelul atomic al lui Bohr.

Energia orbitalilor crește în sensul în care au fost trecuți orbitalii în tabel. În starea fundamentală a atomului de hidrogen nu este ocupat decît orbitalul de energia cea mai joasă, ψ_{1s}.

La excitarea atomului de hidrogen, prin absorbție de energie, electronul din orbitalul ψ_{1s} poate sări într-un orbital superior, neocupat în starea fundamentală. Revenirea la starea fundamentală se va face cu degajare de energie, energia eliberată corespunzînd diferenței de energie dintre cele două niveluri.

Din examinarea expresiilor din tabelul I.1. rezultă că funcția ψ_{1s} este totdeauna pozitivă. Funcția ψ_{2s} se anulează pentru $r = 2a$, ea admițînd astfel o suprafață nodală. Regiunea delimitată de valori $r < 2a$ va corespunde unor valori pozitive ale lui ψ_{2s}, iar regiunea cu $r > 2a$ unor valori negative.

În mod similar funcțiile ψ_{2p} depinzînd de funcțiile trigonometrice ale unghiurilor θ și φ vor admite o suprafață nodală care va delimita două regiuni ale funcției ψ, una pozitivă și alta negativă.

Orbitalii sînt reprezentați de obicei într-un grafic bidimensional care reprezintă locul punctelor de egală densitate electronică. Asemenea reprezentări sînt date de fig. I.1, în care suprafețele

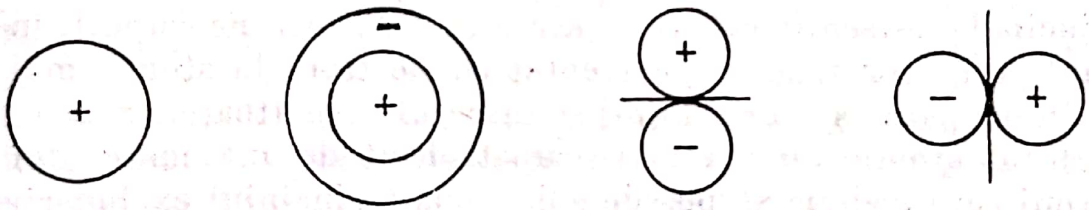


FIG. I. 1.
Reprezentarea schematică a orbitalilor atomici.

delimitate reprezintă numai regiunea de maximă densitate electronică. Această delimitare, care nu corespunde în întregime realității, rezultă din natura exponențială a funcțiilor ψ.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. ORBITALI ATOMICI AI ATOMILOR SUPERIORI

Rezolvarea ecuației de undă în cazul atomilor polielectronici ridică probleme deosebit de grele. Și în acest caz ecuația de undă va avea formula:

$$H^\circ\psi^\circ = T^\circ\psi^\circ + V^\circ\psi^\circ = E^\circ\psi^\circ, \qquad (10)$$

în care H° este hamiltonianul sistemului polielectronic, T° și V° — operatorul cinetic respectiv operatorul potențial al sistemului, ψ° — funcția de undă.

Dacă termenul cinetic este relativ ușor de dezvoltat, greutăți deosebite ridică termenul de potențial. Într-adevăr considerînd de ex. atomul de heliu, cu doi electroni a și b, termenul de potențial va trebui să includă suma a trei termeni dați de: atracția dintre nucleu și electronul a ($-2e^2/r_a$), atracția dintre nucleu și electronul b ($-2e^2/r_b$) și respingerea dintre cei doi electroni ($-e^2/r_{ab}$). Se poate demonstra că dacă se neglijează respingerea dintre cei doi electroni, problema se reduce la o problemă de un electron, funcția de undă, ψ°, fiind dată de relația:

$$\psi^\circ = \varphi_a\varphi_b, \qquad (11)$$

în care φ_a și φ_b reprezintă funcții de undă de un electron. Calculele arată că forma orbitalilor atomici ai elementelor polielectronice nu diferă esențial de orbitalii atomici ai atomului de hidrogen.

Principala deosebire constă în aceea că orbitalii neocupați în atomul de hidrogen se ocupă treptat cu electroni la atomii mai grei. În ocuparea acesor orbitali se respectă următoarele reguli: un orbital atomic nu poate fi ocupat decît de maximum doi electroni care trebuie să posede spin opus (principiul excluderii al lui Pauli); ocuparea orbitalilor cu cîte doi electroni se face în ordinea nivelului lor energetic; în cazul orbitalilor cu nivel energetic egal (același n și l) dar care diferă între ei numai prin orientarea lor, m, se ocupă întîi fiecare orbital cu cîte un electron, urmînd ca după ce toți orbitalii echivalenți sînt astfel ocupați să se facă completarea la doi electroni (regula lui Hund). Drept exemplu, în tabelul I.2 se arată modul de ocupare a orbitalilor la primele 10 elemente.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL I.2

Modul de ocupare a orbitalilor atomici la primele 10 elemente

Element	Strat K $n = 1$	Strat L $n = 2$			
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

2.4. ORBITALI MOLECULARI. LEGĂTURA COVALENTĂ

În teoria electronică legătura covalentă este considerată a fi formată din doi electroni ce gravitează în cîmpul a două nuclee. Tratarea mecanic cuantică completă a unui asemenea sistem este mult mai dificilă decît în cazul precedent, al atomului de heliu, deoarece în acest caz trebuie să considerăm atracțiile dintre cei doi electroni și cele două nuclee, respingerile dintre cei doi electroni și respingerile între nuclee. Făcînd anumite aproximații, ca și în cazul elementelor polielectronice, problema se poate reduce la o problemă de un electron. Sînt două metode mai importante de calcul, *metoda orbitalilor moleculari* și *metoda legăturilor de valență*. În cele ce urmează vom dezvolta metoda orbitalilor moleculari sub aspect cantitativ, avînd o largă aplicare în chimia organică[4]. Metoda legăturilor de valență, mai greu de aplicat în calcule, va fi expusă numai sumar. De fapt această metodă în forma ei calitativă (teoria rezonanței) este destul de cunoscută.

Scanned with OKEN Scanner

2.4.1. Metoda orbitalilor moleculari. Legătura σ

Să considerăm pentru început cea mai simplă moleculă posibilă, molecula ion de hidrogen, H_2^+, în care legătura dintre cele două nuclee de hidrogen, a și b, este realizată numai printr-un singur electron. Funcția de undă ψ trebuie să fie o soluție a ecuației:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi+\left(-\frac{e^2}{r_a}-\frac{e^2}{r_b}\right)\psi=E\psi, \tag{12}$$

în care r_a și r_b sînt distanțele de la electron la cele două nuclee.

Să ne imaginăm că electronul este foarte apropiat de nucleul a și suficient de depărtat de nucleul b, astfel ca termenul $-e^2/r_b$ să fie neglijabil în comparație cu $-e^2/r_a$. Ecuația (12) devine în acest caz:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi+\left(-\frac{e^2}{r_a}\right)\psi=E\psi. \tag{13}$$

Această ecuație nu reprezintă altceva decît forma unei ecuații Schrödinger pentru un atom de hidrogen. Deducem de aici că funcția ψ trebuie să fie proporțională cu o funcție φ_a de un electron (pentru nucleul a). În mod similar deducem că funcția ψ trebuie să fie proporțională și cu o funcție φ_b a nucleului b, adică:

$$\psi=c_1\varphi_a+c_2\varphi_b \tag{14}$$

sau, altfel spus, orbitalul molecular ψ este o combinare liniară a orbitalilor atomici φ_a și φ_b. Se poate demonstra valabilitatea ecuației (14) și în cazul moleculei de hidrogen.

Pentru amîndouă cazurile problema se reduce la stabilirea coeficienților c_1 și c_2 și la calcularea energiilor orbitalilor corespunzători.

Pentru calcularea energiilor ținem seama că funcția de undă ψ trebuie să satisfacă, de asemenea, o relație de forma:

$$H\psi=\varepsilon\psi$$

sau

$$(H-\varepsilon)\psi=0. \tag{15}$$

Introducînd în (15) valoarea lui ψ din (14) obținem:

$$c_1(H-\varepsilon)\varphi_a+c_2(H-\varepsilon)\varphi_b=0, \tag{16}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care considerăm drept necunoscute coeficienții c_1 și c_2. Pentru a obține un sistem de două ecuații multiplicăm prima dată fiecare termen al ecuației (16) cu φ_a, integrăm peste tot spațiul și repetăm apoi aceleași operații cu φ_b:

$$c_1 \int \varphi_a (H - \varepsilon) \varphi_a \, dv + c_2 \int \varphi_a (H - \varepsilon) \varphi_b \, dv = 0 \qquad (17)$$

$$c_1 \int \varphi_b (H - \varepsilon) \varphi_a \, dv + c_2 \int \varphi_b (H - \varepsilon) \varphi_b \, dv = 0 \qquad (18)$$

Cele două ecuații pot fi simplificate făcînd următoarele notații:

$$\alpha_i = \int \varphi_i H \varphi_i \, dv \qquad (19)$$

$$\beta_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j \, dv \qquad (20)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, dv. \qquad (21)$$

Integrala α_i se numește *integrală Coulomb* și are semnificația fizică a energiei unui electron într-un orbital atomic φ_i al atomului i din moleculă. Integrala β_{ij} se numește *integrală de legătură* sau *integrală de rezonanță* și are semnificația fizică a energiei de interacțiune a doi orbitali φ_i și φ_j. Ultima integrală, S_{ij}, se numește *integrală de întrepătrundere* și este o măsură a întrepătrunderii orbitalilor atomici φ_i și φ_j. Cu aceste notații ecuațiile (17) și (18) devin:

$$c_1(\alpha_a - \varepsilon) + c_2(\beta_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0 \qquad (22)$$

$$c_1(\beta_{ba} - \varepsilon S_{ba}) + c_2(\alpha_b - \varepsilon) = 0. \qquad (23)$$

Pentru ca sistemul de ecuații să admită și alte soluții în afara soluției banale $c_1 = c_2 = 0$, trebuie ca determinantul de mai jos să se anuleze:

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta_{ab} - \varepsilon S_{ab} \\ \beta_{ba} - \varepsilon S_{ba} & \alpha_b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (24)$$

Acest determinant se numește *determinant secular*, iar ecuația corespunzătoare *ecuație seculară*. Ecuația seculară se poate încă simplifica în cazul moleculei de hidrogen, deoarece nucleele sînt identice. În acest caz, $\alpha_a = \alpha_b = \alpha$ și la fel $\beta_{ab} = \beta_{ba} = \beta$ și

Scanned with OKEN Scanner

$S_{ab} = S_{ba} = S$. Rezolvarea ecuației duce la două soluții pentru energia ε: ε_1 și ε_2 care sînt funcții de integralele amintite. Cum aceste integrale variază cu distanța internucleară se poate trasa într-o diagramă variația lui ε_1 și ε_2 funcție de distanța r dintre cele două nuclee (fig. I.2).

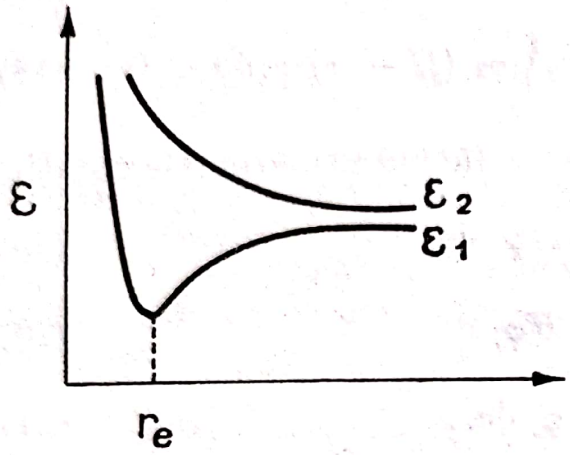


FIG. I.2
Variația energiei orbitalilor moleculari în funcție de distanța internucleară, r.

Se observă că valoarea lui ε_1 admite un minim pentru o anumită valoare a lui r (r_e). Valoarea lui ε_2 crește tot timpul cu descreșterea distanței internucleare r. Energia ε_1 va corespunde unui *orbital de legătură* ψ_1, care în starea fundamentală va fi ocupat de doi electroni (cu spin opus). Orbitalul ψ_1 se mai numește orbital σ iar legătura corespunzătoare legătură σ. Energia ε_2 va corespunde unui orbital ψ_2, vacant în starea fundamentală și care se numește *orbital de antilegătură* (σ^*). În moleculele excitate, un electron din orbitalul σ poate sări în orbitalul de antilegătură σ^*.

Cunoscînd valoarea energiei orbitalului de legătură se pot determina în continuare coeficienții c_1 și c_2. Un exemplu de calcul va fi arătat mai tîrziu (vezi pag. 44).

Cele arătate pentru legătura covalentă din molecula de hidrogen sînt valabile și pentru celelalte legături de doi electroni. Va trebui însă să examinăm în aceste cazuri natura orbitalilor atomici utilizați. Evident, atomul de hidrogen nu va putea utiliza decît orbitali ψ_{1s}. Atomul de carbon are o structură electronică $1s^2 2s^2 2p^2$ (tabelul I.2). În atomul de carbon tetracovalent întîlnim însă un atom de carbon excitat, în care un electron din orbitalul $2s$ a sărit într-un orbital $2p_z$, rezultînd patru orbitali echivalenți. Orbitalii ψ_{2p} fiind vectori, situația aceasta este echi-

valentă cu o combinare liniară a celor patru orbitali inițiali, combinare numită *hibridizare*. Prin această combinare liniară, de obicei proprietățile de orientare în direcția legăturii se îmbunătățesc, realizîndu-se o întrepătrundere mai bună a orbitalilor atomici. Un exemplu este arătat în fig. I.3. Calculele arată că

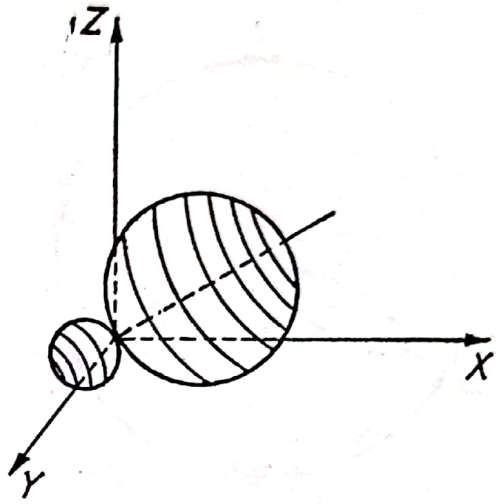


FIG. I.3
Reprezentarea polară a hibridizării tetraedrice.

tipul de combinare liniară a celor trei orbitali p cu un orbital s (hibridizare sp^3) care duce la patru orbitali hibrizi echivalenți, de energie minimă, corespunde unei orientări tetraedrice.

Un atom de carbon tetraedric va putea deci dezvolta în hidrocarburi numai două tipuri de legături de doi electroni, C_{sp^3} — — H_{1s} și C_{sp^3} — C_{sp^3}. Ecuația seculară pentru cele două legă-

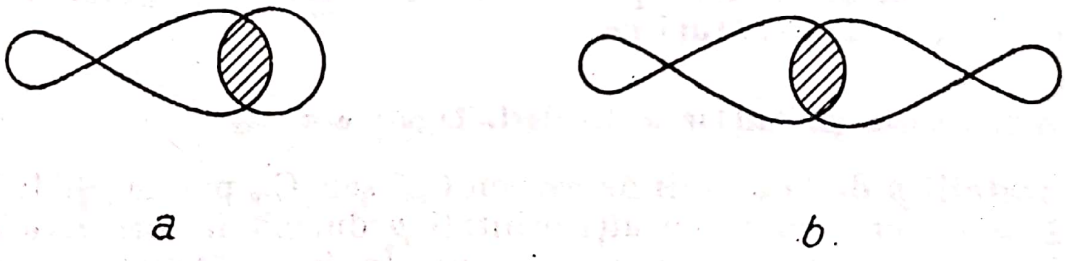


FIG. I.4
Întrepătrunderea unui orbital hibrid sp^3 cu: a) un orbital $1s$ al unui atom de hidrogen; b) un orbital hibrid de la un alt atom de carbon.

turi va avea o formă asemănătoare cu ecuația (24) în care însă în locul integralelor α_i și β_{ij} trebuie să introducem valorile $\alpha_{C_{sp^3}}$, α_H, β_{C-H} și β_{C-C}.

În compușii nesaturați ai atomului de carbon, legăturile σ pot lua naștere și prin folosirea altor orbitali hibrizi ai atomului

de carbon. Aceştia pot lua naştere prin combinarea liniară a unui, respectiv doi orbitali p ai carbonului cu un orbital s (hibridizare sp respectiv sp^2). Orientarea acestor orbitali este în cazul hibridizării sp^2 trigonală, şi liniară în cazul hibridizării sp (fig. I.5). În aceste tipuri de hibridizări (sp^2 şi sp), atomul de car-

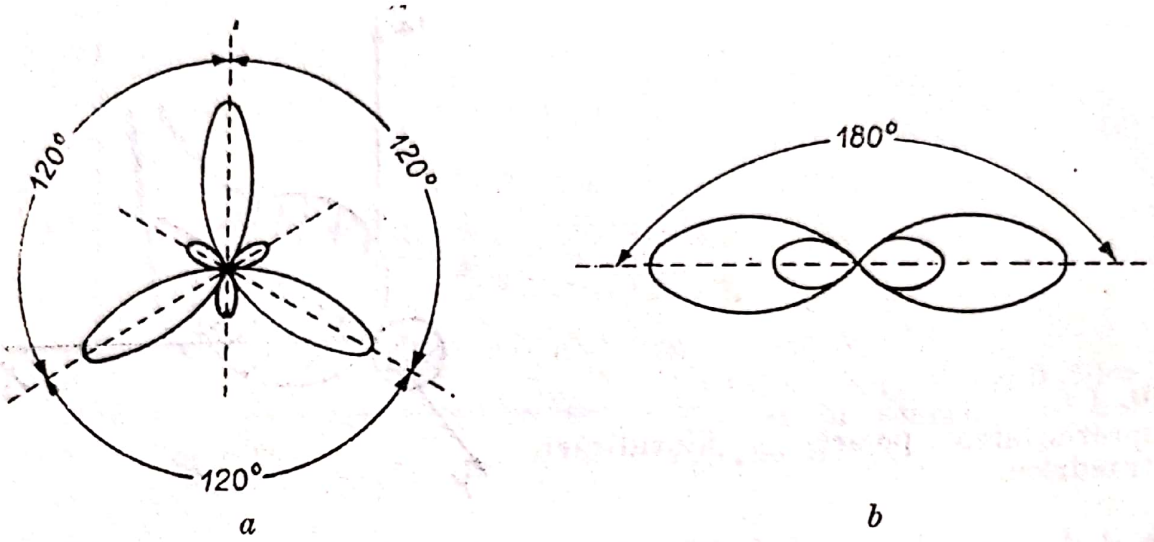


FIG. I.5
Orbitali hibrizi: a) sp^2; b) sp.

bon mai posedă un orbital, respectiv doi orbitali $2p$. În primul caz, orbitalul p este perpendicular pe planul legăturilor σC_{sp^2}, în al doilea caz cei doi orbitali $2p$ sînt perpendiculari unul pe altul, linia întretăierii planurilor lor nodale corespunzînd dreptei celor două legături σc_{sp}.

2.4.2. Metoda orbitalilor moleculari. Legătura π

Orbitalii p de la atomii de carbon C_{sp^2} sau C_{sp} pot la rîndul lor să se întrepătrundă cu alţi orbitali p ducînd la formarea altor tipuri de legături de doi electroni. În întrepătrunderea a doi orbitali p trebuie să luăm în consideraţie mai multe tipuri de orientări posibile, arătate schematic în fig. I.6.

Se observă imediat că orientările a corespund unor orientări simetrice iar cele b unor orientări asimetrice în raport cu un plan median între cele două nuclee. Orientările simetrice corespund unor *orbitali de legătură*, în timp ce cele asimetrice unor *orbitali de antilegătură*. Tipul 1 de orientare (fig. I.6) nu este posibil în cazul a două nuclee vecine. Pentru nuclee mai depăr-

Scanned with OKEN Scanner

tate sau izolate acest tip de orientare poate duce totuși (cazul 1*a*) la o întrepătrundere de tip σ (legătură $p_\sigma - p_\sigma$) care va fi discutată cu altă ocazie (vezi cap. XI).

Cealaltă orientare simetrică (2*a*) duce la o legătură diferită de legătura σ și care se numește legătură π (orbital ψ_π). Orbitalul

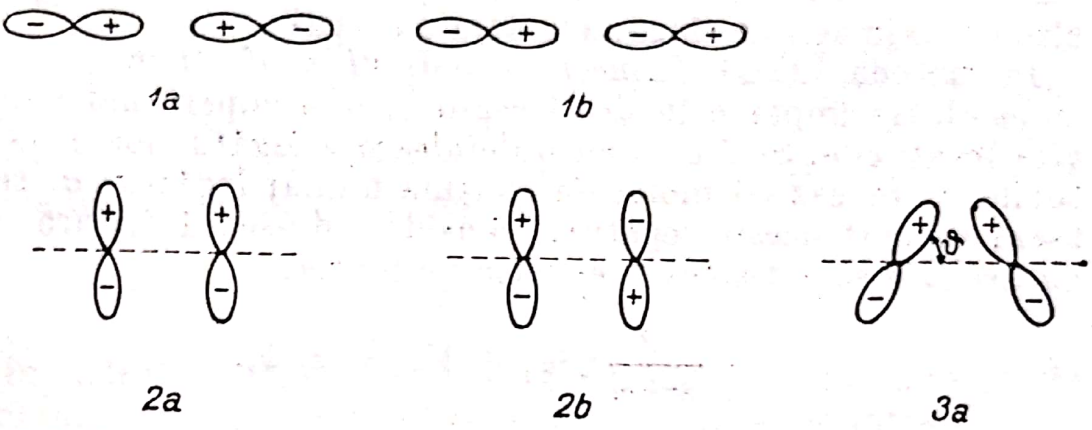


FIG. I.6
Orientările posibile a doi orbitali *p*.

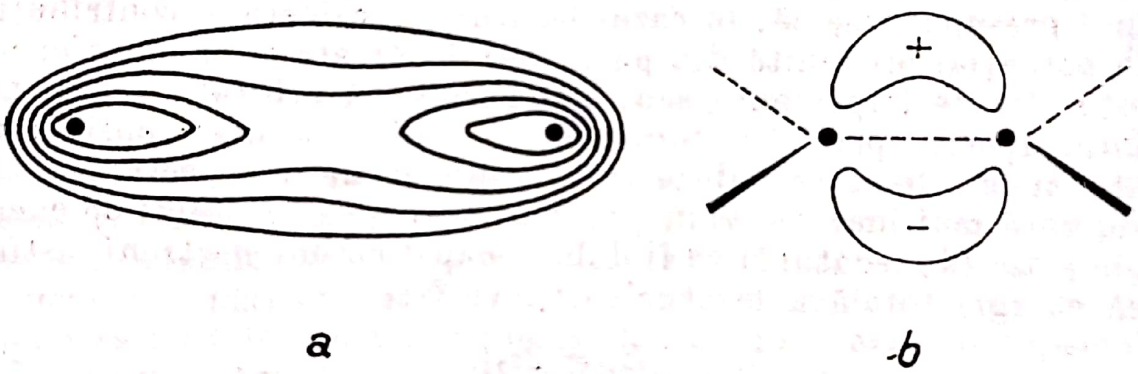


FIG. I.7
Orbitali moleculari: a) σ; b) π.

π care ia naștere, spre deosebire de orbitalul σ, admite un plan nodal, planul celor două nuclee (fig. I.7).

Tratarea mecanic cuantică a unui asemenea orbital nu diferă de tratarea orbitalilor σ. Integralele (19)—(21) vor avea însă o semnificație diferită, ele referindu-se la orbitali atomici $\varphi_{C_{2p}}$.

În orientarea 3*a*, legătura care ia naștere va fi parțial σ și parțial π. Predominarea unuia din aceste caractere va depinde de unghiul ϑ (Fig I.6).

2.5. STUDIUL TEORETIC AL MOLECULELOR

2.5.1. Aproximația Hückel (metoda LCAO—HMO)

Moleculele organice, chiar cele mai simple, sînt molecule poliatomice conținînd un număr mare de nuclee și legături. Pentru rezolvarea unor astfel de sisteme este nevoie să se utilizeze și alte aproximații pe lîngă cele deja amintite.

În metoda LCAO *(Linear Combination of Atomic Orbitals)* molecula se împarte în două regiuni, una cuprinzînd nucleele, alta legăturile. Se face apoi o defalcare a legăturilor σ de legăturile π. În caz că molecula conține numai legături σ, se tratează separat aceste legături, considerîndu-se că fiecare dintre ele trebuie să satisfacă o ecuație de forma:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi_i + V\psi_i = \varepsilon_i\,\psi_i. \tag{25}$$

În această ecuație, V reprezintă interacțiunea medie a unui electron cu restul moleculei (incluzînd celălalt electron de legătură). Din această cauză V este greu de explicitat. Dacă facem însă presupunerea că, în cazul legăturii considerate, contribuția la potențial provenită din părți mai depărtate ale moleculei nu este atît de importantă sau, altfel spus, că orbitalii vecini nu influențează apreciabil forma orbitalului molecular considerat, atunci problema se reduce la o problemă de doi electroni considerată mai înainte. Vom ține însă seama că orbitalul de energie joasă (de legătură) va fi dublu ocupat cu doi electroni, astfel că energia totală a legăturii, E_i, va fi:

$$E_i = 2\varepsilon_{1i}. \tag{26}$$

Energia totală a moleculei va fi atunci egală cu:

$$E = \sum 2\varepsilon_{1i} \tag{27}$$

care trebuie să coincidă cu *energia de atomizare* a moleculei (adică energia de disociere în elemente).

În cazul în care molecula conține legături π alături de legături σ, de obicei se tratează numai sistemul de electroni π, considerîndu-se că sistemul de legături σ are o contribuție mică la energia electronică totală a moleculei. Și în acest caz molecula este împărțită în regiuni de nuclee. Este posibil ca anumite

Scanned with OKEN Scanner

regiuni să cuprindă numai două nuclee vecine. Aceste regiuni vor corespunde *legăturilor localizate*. Alte regiuni se pot extinde peste mai multe nuclee şi vor corespunde *legăturilor delocalizate*.

Tratarea mecanic cuantică a acestor sisteme se poate face prin mai multe metode, dintre care cea mai simplă este *metoda lui Hückel* (HMO, *Hückel Molecular Orbital*). La baza acestei metode stau următoarele aproximaţii:

a) În cazul sistemelor conţinînd numai nuclee de atomi de carbon, toate integralele Coulomb, referindu-se la acelaşi nucleu, sînt egale între ele. Această aproximare pare a fi destul de plauzibilă în caz că vecinătăţile nucleului nu modifică apreciabil potenţialul asociat cu acest nucleu.

$$\alpha_i = \int \varphi_i H \varphi_i \, dv \cong \alpha. \tag{28}$$

b) În cadrul aceloraşi sisteme, se admite că toate integralele de legătură, β_{ij}, între nuclee învecinate, sînt egale între ele, iar cele mai depărtate sînt neglijabile în raport cu primele, adică:

$$\beta_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j \, dv \cong \beta \qquad i \text{ şi } j\text{- două nuclee vecine}$$

$$\beta_{ij} = 0 \qquad i \text{ şi } j\text{-nuclee depărtate.} \tag{29}$$

Integrala de legătură depinde de distanţa internucleară. În cazul sistemelor în care distanţele internucleare variază puţin sau sînt practic egale (de ex. molecula de benzen) această aproximaţie este perfect justificată. În sisteme în care distanţa internucleară nu este constantă (de ex. butadiena, vezi mai departe) aproximaţia făcută este mai puţin justificată.

c) O aproximaţie mai drastică este aceea în care se admite că toate integralele de întrepătrundere, S_{ij}, sînt neglijabile.

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, dv \cong 0 \text{ pentru } i \neq j. \tag{30}$$

Deşi integralele de întrepătrundere pot avea valori semnificativ diferite de zero[7], metoda lui Hückel dă rezultate surprinzător de mulţumitoare. Dezacordurile dintre unele concluzii la

[7] Vezi de ex. citat 4, p. 19.

Scanned with OKEN Scanner

care se ajunge prin această metodă și rezultatele unor metode mai rafinate, sau ale experienței, se datoresc nu atît aproximărilor făcute, cît neglijării repulsiei între electroni[8]. Această neglijare este inerentă oricărei metode de orbitali moleculari.

2.5.2. Legături π localizate

Ca exemplu vom considera etilena. Introducînd simplificările propuse de Hückel, determinantul secular (24) corespunzător unui sistem de doi electroni $2p$ devine

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = 0, \tag{31}$$

în care pentru simplificare s-a luat

$$m = \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}. \tag{32}$$

Ecuația seculară va fi în acest caz:

$$m^2 - 1 = 0, \tag{33}$$

de unde: $m = \pm 1$.

Ținînd seama de notația făcută (32), rezultă:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \tag{34}$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta. \tag{35}$$

Avînd în vedere că integralele β au valori negative, rezultă că ε_1 va avea o energie mai mică decît ε_2 și deci va corespunde unui *orbital de legătură*. Acest orbital, π, de legătură va fi ocupat în starea fundamentală de cei doi electroni. Energia $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ va corespunde orbitalului de antilegătură care este

[8] Vezi de ex. a) H.H. JAFFÉ și M. ORCHIN, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley, New York, 1965; b) citat 4 cap. 3; c) D.S. SCHONLAND, *Molecular Symmetry*, Van Nostrand Comp. Ltd., London, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

vacant în starea fundamentală (fig. I.8). La excitarea moleculei, un electron din orbitalul de legătură va sări în orbitalul de antilegătură. Energia acestei tranziții va fi:

$$\Delta E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 2\beta. \tag{36}$$

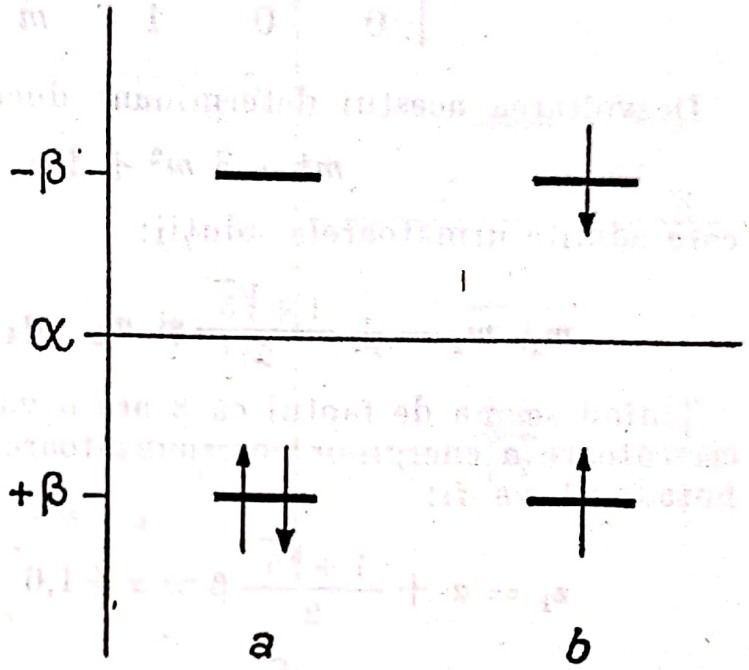


FIG. I.8
Niveluri de energie π în molecula etilenei: a) stare fundamentală; b) stare excitată.

2.5.3. Legături π delocalizate

Ca exemplu vom considera butadiena. Conform principiului combinării liniare a orbitalilor atomici, orbitalii moleculari din butadienă au următoarea formă:

$$\psi_j = c_{1j}\,\varphi_1 + c_{2j}\,\varphi_2 + c_{3j}\,\varphi_3 + c_{4j}\,\varphi_4. \tag{37}$$

În același timp, ei trebuie să satisfacă relația (15), adică:

$$(H - \varepsilon)\varphi = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Combinînd relația (15) cu (37) și procedînd analog ca la etilenă, se obține determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0 \qquad (38)$$

Dezvoltarea acestui determinant duce la ecuația:

$$m^4 - 3\,m^2 + 1 = 0,$$

care admite următoarele soluții:

$$m_1,\ m_2 = \pm\frac{1+\sqrt{5}}{2} \text{ și } m_3,\ m_4 = \pm\frac{1-\sqrt{5}}{2}.$$

Ținînd seama de faptul că β are o valoare negativă, ordinea crescătoare a energiilor corespunzătoare celor patru orbitali în butadienă va fi:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta \simeq \alpha + 1{,}6\ \beta, \qquad (39\ a)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta \simeq \alpha + 0{,}6\ \beta, \qquad (39\ b)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta \simeq \alpha - 0{,}6\ \beta, \qquad (39\ c)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta \simeq \alpha - 1{,}6\ \beta. \qquad (39\ d)$$

În starea fundamentală vor fi ocupați numai primii doi orbitali, de energie ε_1 și ε_2. Energiile ε_3 și ε_4 corespund celor doi orbitali de antilegătură. Reprezentarea acestor niveluri este arătată în fig. I.9.

Introducînd valorile lui ε_1 și ε_2, obținem pentru energia totală a sistemului π:

$$E = 2\,\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_2 = 4\,\alpha + 4{,}4\,\beta.$$

Scanned with OKEN Scanner

S-a arătat mai înainte că energia nivelului π din etilenă este $2\alpha + 2\beta$. Dacă cei patru orbitali p_z din butadienă nu ar interacționa între ei atunci energia sistemului π ar trebui să fie $2(2\alpha + 2\beta)$.

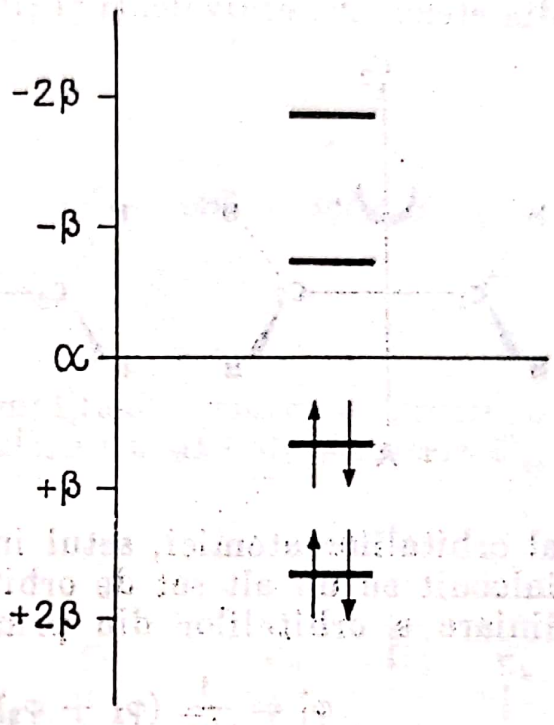


FIG. I.9
Niveluri de energie π în molecula butadienei.

Diferența de energie:

$$\Delta E = 4\alpha + 4{,}4\ \beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0{,}4\beta$$

se numește *energie de delocalizare*.

Pentru cazul general al unui sistem π format din n electroni se vor găsi n orbitali moleculari a căror energie se determină în mod analog din ecuația seculară. Soluțiile ecuației seculare vor avea toate forma:

$$\varepsilon_j = \alpha + m_j \beta, \qquad (40)$$

în care m_j este un coeficient caracteristic orbitalului molecular j.

La sisteme electronice mai extinse decît cele considerate pînă în prezent, problema se complică prin faptul că trebuie rezolvate ecuații seculare de ordin superior (de ex. în cazul benzenului de ordinul 6). Forma determinantului secular se poate mult simplifica dacă se ține seama de operațiile și speciile de simetrie.

Ca exemplu simplu de aplicare a acestor procedee se va considera întîi molecula etenei, avînd orbitalii atomici φ_1 și φ_2. Mole-

cula etenei poate admite o axă de simetrie C_2, care trece prin centrul legăturii dintre cei doi atomi de carbon. Prin rotirea moleculei cu 180° în jurul acestei axe, se obține o nouă reprezentare, B, identică cu molecula inițială (Fig. I.10). Atomii C_1 și C_2 din etenă sînt echivalenți și ținînd seama de caracterul vectorial

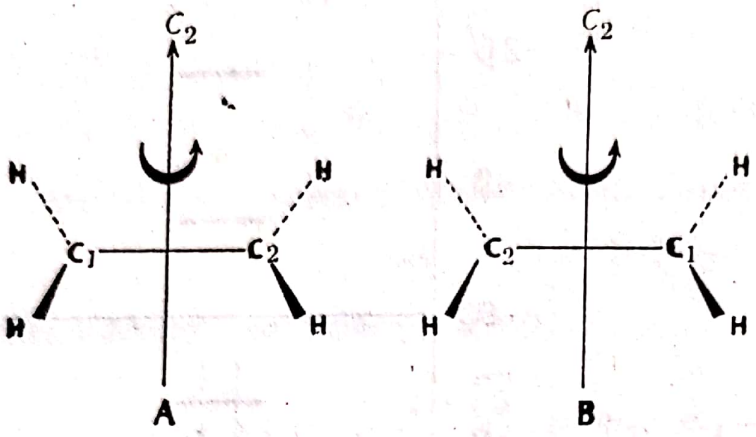


FIG. I.10
Axe de rotație C_2 din etenă

al orbitalilor atomici, setul inițial de orbitali, φ_n, va putea fi înlocuit cu un alt set de orbitali, φ'_n, rezultat prin combinări liniare a orbitalilor din primul set:

$$\varphi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ și } \varphi'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \tag{41}$$

Orbitalii moleculari ai etenei vor rezulta fie prin combinarea primului set de orbitali:

$$\psi_j = C_{j,1}\,\varphi_1 + C_{j,2}\,\varphi_2 \tag{42a}$$

fie prin combinarea liniară a orbitalilor din cel de al doilea set:

$$\psi_j = C'_{j,1}\,\varphi'_1 + C'_{j,2}\,\varphi'_2 \tag{42b}$$

Ținînd seama de relațiile (17), (18), (41) și (42b), precum și de simplificările aduse prin metoda LCAO-HMO, determinantul secular (31) se reduce la determinantul (43):

$$\begin{vmatrix} m+1 & 0 \\ 0 & m-1 \end{vmatrix} = 0 \tag{43}$$

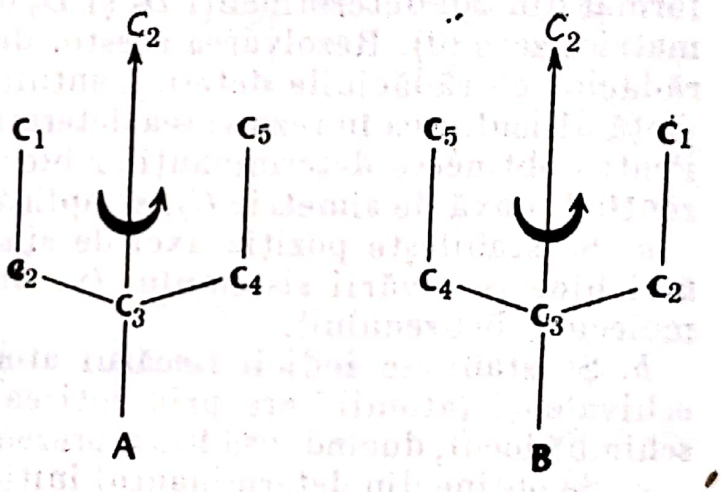
Această transformare, care a ținut seama de proprietățile de simetrie ale etenei, a redus problema rezolvării unei ecuații de ordinul doi la rezolvarea a două ecuații de ordinul întîi. Desigur

că molecula etenei este un exemplu mult prea simplu iar reducerea adusă nu simplifică problema rezolvării acestui sistem. În cazuri mai complicate, avantajul procedeului este cert. Astfel, sistemul pentadienilic va duce la un determinant secular D_5, a cărui rezolvare implică o ecuație de ordinul cinci:

$$D_5 = \begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = m^5 - 4m^3 + 3m = 0 \qquad (44)$$

Determinantul D_5 poate fi simplificat printr-un procedeu analog, considerînd că sistemul admite o axă de simetrie C_2,

FIG. I.11
Axa de rotație C_2 din sistemul pentadienilic; A) reprezentare inițială; B) reprezentare rezultată prin rotire cu 180° în jurul axei C_2



care trece prin atomul de carbon C_3 (Fig. I.11). Se vede că prin rotirea în jurul axei cu 180°, atomul C_1 devine echivalent cu C_5, atomul C_2 devine echivalent cu C_4, iar atomul C_3 rămîne neschimbat. Setul inițial de orbitali, φ_n, va putea și în acest caz să fie înlocuit cu un set φ'_n, a cărui termeni vor fi:

$$\varphi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_5) \qquad \varphi'_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_5)$$

$$\varphi'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_4) \qquad \varphi'_3 = \varphi_3 \qquad \varphi'_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4)$$

Acest set de orbitali atomici va duce final la un determinant D_5', avînd forma:

$$D_5' = \begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & m & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} \tag{45}$$

Ca și în cazul etenei, determinantul inițial s-a redus la un *determinant bloc*:

$$D = \left| \begin{array}{c:c} D_1 & 0 \\ \hdashline 0 & D_2 \end{array} \right| = D_1 D_2 = 0 \tag{46}$$

format din doi determinanți D_1 și D_2 de ordine inferioare și două matrice zero (0). Rezolvarea acestor determinanți, avînd aceleași rădăcini cu rădăcinile determinantului inițial, reduce în consecință dificultatea în rezolvarea determinanților de ordin superior. Pentru obținerea determinanților bloc, în cazul moleculelor prezentînd o axă de simetrie C_2, se aplică următoarele reguli:

a. Se stabilește poziția axei de simetrie C_2, care convine cel mai bine rezolvării sistemului (v. un exemplu mai jos pentru molecula benzenului).

b. Se stabilesc indicii fiecărui atom și se determină atomii echivalenți (atomii care prin rotirea în jurul axei cu 180° își schimbă locul, ducînd însă la o reprezentare echivalentă cu prima).

c. Se obține din determinantul inițial, D_n, un determinant D_n', a cărui rînduri se obțin astfel:

I) Dacă axa de simetrie C_2 a sistemului format din n atomi de carbon trece prin x atomi ($n > x$), primele $(n - x)/2$ rînduri se obțin prin adunarea rîndurilor corespunzătoare atomilor echivalenți,

II) rîndurile corespunzătoare atomilor x care nu-și schimbă poziția în cursul rotației se transcriu neschimbate în noul determinant,

III) ultimele $(n - x)/2$ rînduri se construiesc prin scăderea rîndurilor corespunzătoare atomilor echivalenți, din determinantul inițial.

Scanned with OKEN Scanner

d. Procedeul descris la *c* se repetă pentru construirea unui al doilea determinant, D_n'', din determinantul precedent, D_n', ale cărui rînduri sînt construite prin adunarea, respectiv scăderea, sau simpla transcriere a coloanelor din determinantul D_n'.

e. Determinantul bloc se obţine din determinantul precedent, D_n'', prin normarea acestuia. Pentru aceasta, rîndurile şi coloanele determinantului D_n'', a cărui necunoscută m are un coeficient a diferit de 1, se înmulţesc cu $1/\sqrt{a}$ pentru ca necunoscuta m să dobîndească coeficientul 1.

Dacă axa de simetrie C_2 împarte molecula în două jumătăţi conţinînd acelaşi număr de atomi de carbon, şi anume $n/2$, ordinul ecuaţiei iniţiale (n) se reduce prin acest procedeu la rezolvarea a două ecuaţii de ordinul $n/2$. Dacă axa C_2 trece printr-un atom de carbon, rezolvarea ecuaţiei de ordinul n se reduce la rezolvarea

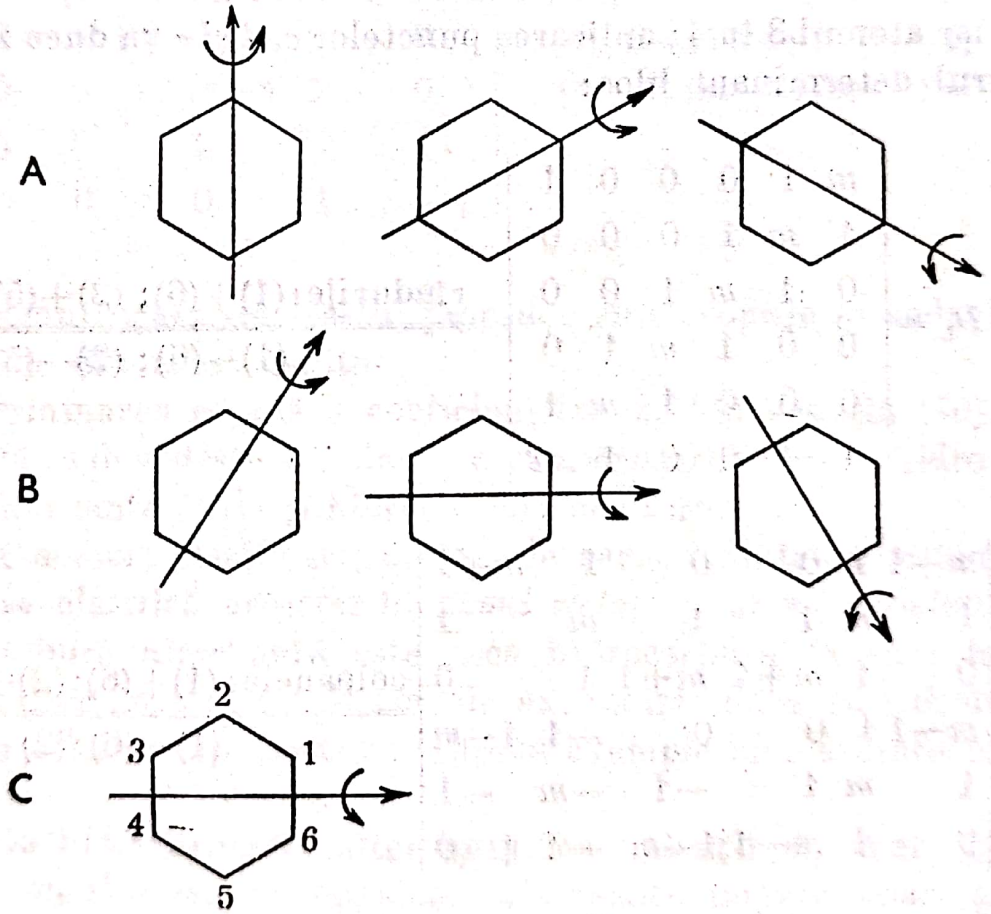


FIG. I.12
A, B) Axe de rotaţie C_2 din benzen; C) Desemnarea poziţiilor echivalente.

unei ecuații de ordinul $(n + 1)/2$ și a unei ecuații de ordinul $(n - 1)/2$. Pentru cazul general, cu o axă de simetrie trecînd prin x atomi de carbon, ordinul celor două ecuații obținute prin aplicarea acestui procedeu, se reduce la $(n + x)/2$ și $(n - x)/2$. Dacă molecula va prezenta mai multe axe de simetrie C_2, se va alege acea axă care trece prin numărul minim de atomi de carbon. Un exemplu în acest sens este benzenul. Benzenul prezintă numeroase elemente de simetrie[9], dar printre ele și 6 axe de simetrie C_2. Trei dintre acestea (Fig. I.12.A) trec prin doi atomi de carbon opuși. Alte trei bisectează cîte două laturi opuse (Fig. I.12.B). Ultimele vor servi cel mai bine scopului propus. Alegînd axa C_2 din Fig. I.12.C, și făcînd notațiile specificate la punctul *a* din regulile date mai sus, stabilim că atomul 1 trece în 6, atomul 2 în 5 iar atomul 3 în 4; aplicarea punctelor *c*, *d* și *e* va duce la următorul determinant bloc:

$$D_6 = \begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix}$$

rîndurile: (1)+(6); (2)+(5); (3)+(4)
(1)−(6); (2)−(5); (3)−(4)

$$\begin{vmatrix} m+1 & 1 & 0 & 0 & 1 & m+1 \\ 1 & m & 1 & 1 & m & 1 \\ 0 & 1 & m+1 & m+1 & 1 & 0 \\ m-1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1-m \\ 1 & m & 1 & -1 & -m & -1 \\ 0 & 1 & m-1 & 1-m & -1 & 0 \end{vmatrix}$$

coloanele: (1)+(6); (2)+(5); (3)+(4)
(1)−(6); (2)−(5); (3)−(4)

[9] Pentru simetria compușilor organici v. și citat[8]. O discuție mai amplă a moleculei de benzen v. F. BADEA, și F. KEREK, *Stereochimie*, Editura Științifică, în curs de apariție.

Scanned with OKEN Scanner

$$
\begin{array}{c|cccccc|}
1/\sqrt{2} & 2(m+1) & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1/\sqrt{2} & 2 & 2m & 2 & 0 & 0 & 0 \\
1/\sqrt{2} & 0 & 2 & 2(m+1) & 0 & 0 & 0 \\
1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 2(m-1) & 2 & 0 \\
1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 2 & 2m & 2 \\
1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2(m-1) \\
 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}
\end{array}
=
$$

$$
\begin{vmatrix}
m+1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & m+1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & m-1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & m-1
\end{vmatrix}
= (m+1)\,(m+2)\,(m-1)\,(m-1)\,(m-2)\,(m+1) = 0
$$

Alte exemplificări ale acestui procedeu sînt propuse în cadrul problemelor din acest capitol.

În determinarea rapidă a coeficienților m_j din ecuația (40), foarte utilă se dovedește a fi clasificarea hidrocarburilor în hidrocarburi alternante (AH) și hidrocarburi nealternante.

Potrivit acestei clasificări, atomii de carbon dintr-un sistem π extins se clasifică arbitrar în *atomi stelați* și *atomi nestelați*. O hidrocarbură alternantă este acea hidrocarbură la care în jurul atomilor de un anumit tip, de ex. stelat, nu există decît atomi din celălalt tip, nestelat. Cîteva exemple sînt arătate în fig. I.13.

La toate hidrocarburile alternante, coeficienții m_j apar în perechi $+m_j$ și $-m_j$. La sistemele alternante impare apar și coeficienți $m_j = 0$, pentru care deci $\varepsilon = \alpha$. Orbitalii cărora le corespund aceste energii se numesc *orbitali de nelegătură* și pot

Scanned with OKEN Scanner

fi ocupaţi sau neocupaţi în starea fundamentală, după cum sistemul este un cation (orbital vacant), un radical liber (ocupat de un singur electron) sau anion (ocupat cu doi electroni). Cunoscînd de asemenea faptul că valoarea lui β nu poate depăşi cifra 3 (un atom de carbon dintr-o reţea π nu poate fi legat decît de

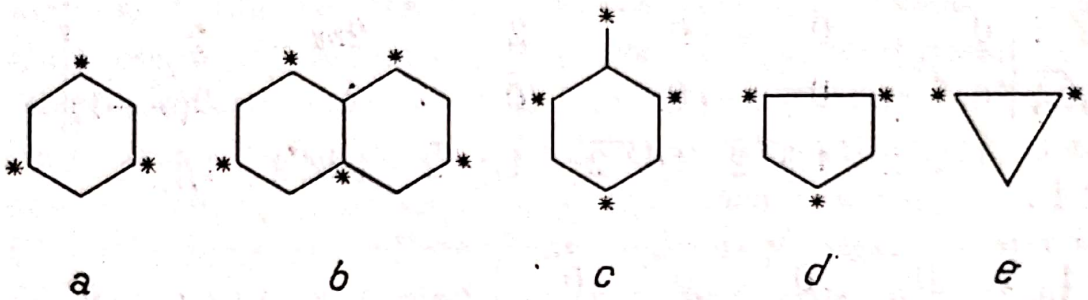


FIG. I.13
Hidrocarburi alternante şi hidrocarburi nealternante: a) b) hidrocarburi alternante pare; c) radical alternant impar; d) e) hidrocarburi nealternante.

maximum alţi trei atomi de carbon), problema găsirii coeficienţilor m_j la sisteme alternante este mult simplificată, deoarece determinînd rădăcinile pozitive $+m_j$ putem deduce imediat rădăcinile negative $-m_j$.

2.5.4. Calculul coeficienţilor LCAO

Valorile energiilor deduse în modul arătat în paragraful precedent pot fi introduse în ecuaţiile de tip (22) şi (23) care au stat la baza alcătuirii determinantului secular. Ar trebui să se obţină un sistem de n ecuaţii cu n necunoscute. În realitate se obţin numai $n-1$ ecuaţii, una dintre ecuaţii fiind o combinare a celorlalte $n-1$ ecuaţii. Vom ilustra această afirmaţie în cazul etilenei la care cele două ecuaţii corespunzătoare determinantului secular sînt:

$$c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta = 0 \qquad (47a)$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0. \qquad (47b)$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd în acest sistem valoarea lui ε pentru orbitalul de legătură al etilenei ($\alpha + \beta$), ecuaţiile (47) devin:

$$-c_1 + c_2 = 0$$
$$c_1 - c_2 = 0,$$

care sînt echivalente şi se reduc la $c_1 = c_2$. Pentru aflarea celei de-a doua ecuaţii necesare rezolvării sistemului, se face uz de condiţiile de normare, adică:

$$\int \psi^2 \, dv = 1 = \int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 \, dv = \\ = c_1^2 \int \varphi_1^2 \, dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 \, dv + 2 \, c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv. \tag{48}$$

Din condiţia de normare a orbitalilor atomici φ şi din aproximaţia Hückel, $S_{ij} = \int \varphi_i \, \varphi_j \, dv = 0$, se vede că ecuaţia (48) se reduce la:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

sau în cazul general al unui sistem cu n electroni:

$$c_1^2 + c_2^2 + \ldots\ldots\ldots c_n^2 = 1. \tag{49}$$

Din sistemul de ecuaţii obţinut se scot valorile coeficienţilor c, care introduse în ecuaţia (14) dau următoarea expresie pentru orbitalul de legătură din etilenă:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \tag{50a}$$

iar pentru orbitalul de antilegătură:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \tag{50b}$$

Aceşti doi orbitali se reprezintă schematic în modul arătat în fig. I.14.

Din cele două relaţii se observă că orbitalul molecular, ψ_1, nu va avea alt plan nodal în afara planului nodal corespunzător orbitalilor atomici $2p$ utilizaţi la formarea acestuia. Spre deosebire de acesta, orbitalul de antilegătură mai are un plan nodal între cele două nuclee, aşa cum este ilustrat în fig. I.14.

Scanned with OKEN Scanner

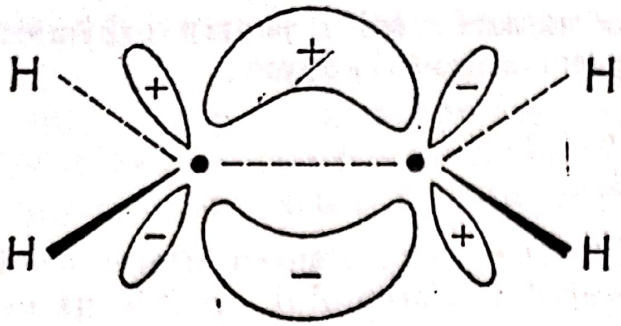


FIG. I.14
Orbitalul de legătură şi orbitalul de antilegătură din etilenă.

Aplicînd aceeaşi metodă pentru cei patru orbitali ai butadienei, a căror energie a fost redată în secţiunea 2.5.3, se obţin următoarele expresii:

$$\psi_1 = 0{,}37\varphi_1 + 0{,}60\varphi_2 + 0{,}60\varphi_3 + 0{,}37\varphi_4 \qquad (51a)$$

$$\psi_2 = 0{,}60\varphi_1 + 0{,}37\varphi_2 - 0{,}37\varphi_3 - 0{,}60\varphi_4 \qquad (51b)$$

$$\psi_3 = 0{,}60\varphi_1 - 0{,}37\varphi_2 - 0{,}37\varphi_3 + 0{,}60\varphi_4 \qquad (51c)$$

$$\psi_4 = 0{,}37\varphi_1 - 0{,}60\varphi_2 + 0{,}60\varphi_3 - 0{,}37\varphi_4. \qquad (51d)$$

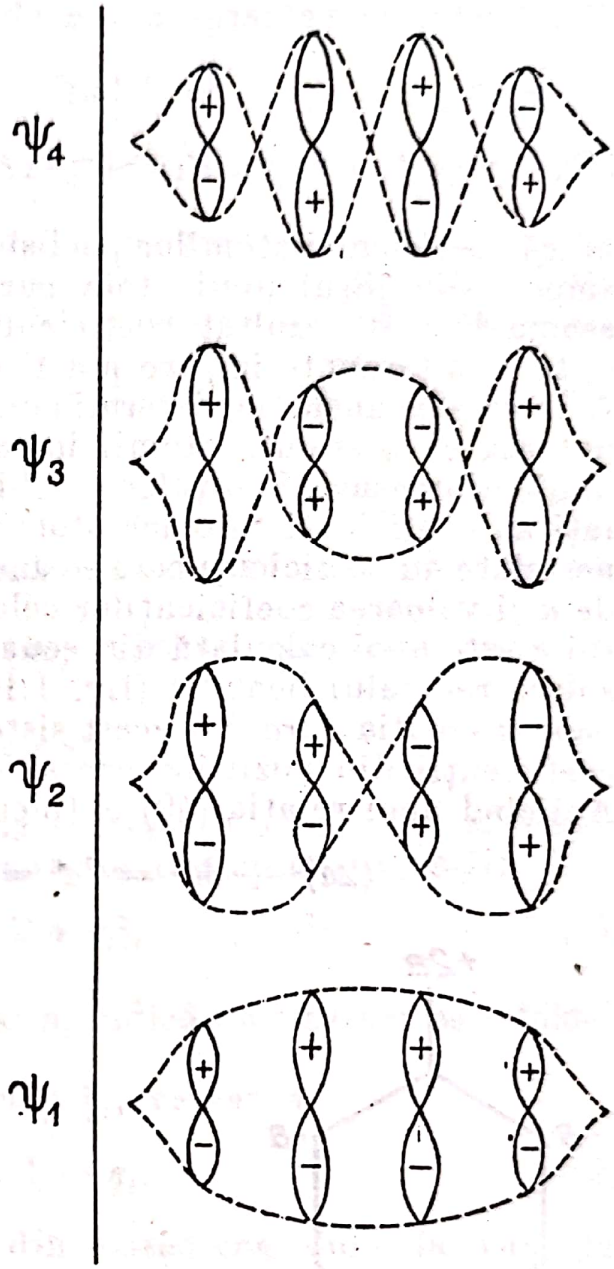
Din examinarea relaţiilor (51) putem deduce numărul planurilor nodale corespunzătoare celor patru orbitali.

Astfel, orbitalul ocupat inferior, ψ_1, nu va admite alt plan nodal în afara planului nodal al celor patru nuclee. Acest orbital întăreşte legătura între cele patru nuclee. Orbitalul ocupat superior, ψ_2, va mai admite un plan nodal între nucleele 2 şi 3, ele întărind astfel numai legăturile dintre nucleele 1 şi 2 pe de o parte, 3 şi 4 pe de altă parte. Orbitalul de antilegătură inferior, ψ_3, admite un plan nodal între atomii 1 şi 2 şi un al doilea plan nodal între atomii 3 şi 4. El întăreşte deci numai legătura dintre atomii 2 şi 3. Orbitalul superior, ψ_4, este de antilegătură în toată regiunea celor patru nuclee (fig. I.15).

Exemplul butadienei este instructiv, deoarece arată că geometria stării fundamentale poate diferi uneori esenţial de geometria stărilor excitate. Starea fundamentală este redată cel mai bine prin structura A. La excitarea butadienei, un electron din orbitalul ψ_2 poate sări în orbitalul ψ_3. Acesta din urmă, întărind legătura între atomii C_2 şi C_2, geometria stării excitate va fi mai apropiată de o structură B:

$$\underset{\text{A}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \qquad\qquad \underset{\text{B}}{CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2}$$

FIG. I.15
Orbitalii moleculari π din butadienă.



Un exemplu interesant îl constituie radicalul pentadienilic avînd un orbital de nelegătură pentru care $m_j = 0$. Dacă calculăm coeficienții acestui orbital din sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned} &c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta = 0 \\ &c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon) + c_3\beta = 0 \\ &c_2\beta + c_3(\alpha - \varepsilon) + c_4\beta = 0 \\ &c_3\beta + c_4(\alpha - \varepsilon) + c_5\beta = 0 \\ &c_4\beta + c_5(\alpha - \varepsilon) = 0. \end{aligned} \tag{52}$$

Scanned with OKEN Scanner

și introducem valoarea $\varepsilon = \alpha$ obținem:

$$c_2 = c_4 = 0,$$

$$c_1 = -c_3 = c_5 = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

adică coeficienții atomilor pari sînt nuli iar coeficienții atomilor impari din jurul unui atom par se anulează reciproc. Ținînd seama de acest rezultat, coeficienții orbitalului de nelegătură din sisteme alternante impare pot fi determinați cu ușurință fără a fi nevoie a apela la determinantul secular. Pentru aceasta se notează cu o steluță atomii impari din moleculă și se atribuie unuia dintre aceștia o valoare arbitrară a. Știind că atomii nestelați au coeficienți zero iar atomii stelați din jurul unei poziții nestelate au coeficienți care se anulează se poate exprima funcție de a și valoarea coeficienților celorlalte poziții stelate. Valoarea lui a este apoi calculată din ecuația (49). Ca exemplu vom considera radicalul benzilic (fig. I.16). Atribuirea coeficientului a pentru poziția *para* din acest sistem duce la valorile $-a$ pentru coeficienții din pozițiile *orto* și $+2a$ pentru carbonul benzilic. Aplicînd apoi relația (49) obținem:

$$(2a)^2 + 3a^2 = 7a^2 = 1; \text{ sau } a = \frac{1}{\sqrt{7}}.$$

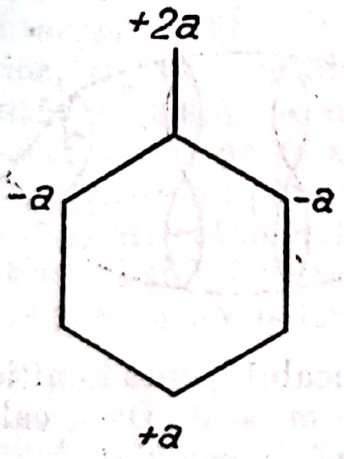


FIG. I.16
Coeficienții orbitalului de nelegătură din sistemul benzilic.

2.5.5. Semnificația coeficienților LCAO

Am văzut că energia unui orbital molecular j este redată de relația (40). Aceeași energie este însă redată și de relația:

$$\varepsilon_j = \int \psi_j H \psi_j \, dv \qquad (53)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau dezvoltînd

$$\varepsilon_j = \int (c_{1j}\varphi_1 + \ldots + c_{nj}\varphi_n)\ H\ (c_{1j}\varphi_1 + \ldots + c_{nj}\varphi_n)\,dv =$$

$$= c_{1j}^2 \int \varphi_1 H \varphi_1\,dv + \ldots + c_{nj}^2 \int \varphi_n H \varphi_n\,dv + 2\Sigma c_{tj} c_{sj} \int \varphi_t H \varphi_s dv. \quad (54)$$

Primele integrale din relaţia (54) nu reprezintă altceva decît integralele Coulomb α pe care le-am admis că sînt egale între ele. Ultimele integrale reprezintă integralele de legătură β care pentru atomi t şi s mai depărtaţi sînt nule iar pentru atomi vecini (să spunem l şi m) sînt egale între ele. Ecuaţia (54) se reduce deci la:

$$\varepsilon_j = (c_{1j}^2 + c_{2j}^2 + \ldots + c_{nj}^2)\alpha + 2\Sigma c_{lj} c_{mj} \beta = \alpha + 2\Sigma c_{lj} c_{mj} \beta \quad (55)$$

în care coeficienţii l şi m se referă la doi atomi vecini în moleculă.

Comparînd ecuaţia (55) cu (40) ajungem astfel la concluzia că:

$$m_j = 2\Sigma c_{lj} c_{mj} \quad (56)$$

Termenii c_{ij}^2 se consideră că reprezintă sarcina la atomul i introdusă de orbitalul j. Sarcina totală la atomul i va fi:

$$q_i = \sum_j n_j c_{ij}^2, \quad (57)$$

în care q_i este sarcina totală iar n_j indică de cîte ori este folosit orbitalul ψ_j (0, 1 sau 2).

Se numeşte *densitate de sarcină* ξ_i, valoarea

$$\xi_i = 1 - q_i. \quad (58)$$

Considerarea coeficienţilor din butadienă duce la valorile:

$$q_1 = 2(0{,}371)^2 + 2(0{,}60)^2 = 1$$

$$q_2 = 2(0{,}60)^2 + 2(0{,}37)^2 = 1,$$

iar

$$\xi_1 = \xi_2 = 0.$$

Se demonstrează că densitatea de sarcină este nulă la toate hidrocarburile alternante pare şi la radicalii alternanţi impari. La cationii şi anionii alternanţi impari se poate uşor demonstra

Scanned with OKEN Scanner

că densitatea de sarcină nu depinde decît de coeficienții orbitalului de nelegătură. Într-adevăr, ecuația (58) se mai poate scrie:

$$\xi = \sum_{j}^{n} c_{ij}^2 - \sum_{j=1}^{j=\frac{n-1}{2}+1} n_j c_{ij}^2.$$

Prima însumare se face peste toți orbitalii ψ_j. A doua însumare se face numai peste orbitalii ocupați. Cum însă $n_j = 2$ pentru toți orbitalii ocupați cu excepția orbitalului de nelegătură și cum coeficienții unui sistem alternant apar în perechi $\pm c_{ij}$, urmează că ecuația (59) se mai poate scrie:

$$\xi = \sum_{j=1}^{n} c_{ij}^2 - \sum_{j \neq N} c_{ij}^2 - n_N c_{iN}^2 \text{ sau}$$

$$\xi = c_{iN}^2 - n_N c_{iN}^2, \tag{60}$$

în care indicele N se referă la orbitalul de nelegătură. În cazul cationului alternant impar ($n_N = 0$) densitatea de sarcină va fi conform relației (60), c_{iN}^2 pentru radical ($n_N = 1$) $\xi_i = 0$, și $-c^2$ pentru anion ($n_N = 2$).

Coeficienții orbitalului de nelegătură se stabilesc în modul indicat la paragraful 2.5.4.

Se numește *ordin de legătură*, p_{lm}, între doi atomi vecini l și m, suma:

$$p_{lm} = \sum_{j} n_j c_{lj} c_{mj}, \tag{61}$$

în care n_j are aceeași semnificație ca în relația (57). Însumarea se face peste toți orbitalii ocupați. Luînd exemplul butadienei, se obțin următoarele valori:

$$p_{12} = 2(0{,}37)\,(0{,}60) + 2(0{,}60)\,(0{,}37) = 0{,}894,$$

$$p_{23} = 2(0{,}60)\,(0{,}60) + 2(0{,}37)\,(0{,}37) = 0{,}447.$$

O valoare p_{lm} mare indică un caracter mai pronunțat de dublă legătură. Se vede astfel că legătura 1,2 din butadienă are un caracter mai pronunțat de dublă legătură decît legătura 2,3.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemele polienice în care unul sau mai mulţi atomi de carbon au fost înlocuiţi cu heteroatomi (X) sînt tratate în mod similar, cu excepţia faptului că se atribuie valori potrivite parametrilor α şi β. Este convenabil să se exprime aceşti parametri funcţie de parametrii standard α_0 şi β_0, astfel ca:

$$\alpha_X = \alpha_0 + h_X\beta_0, \tag{62}$$

$$\beta_{CX} = k_{CX}\beta_0. \tag{63}$$

Parametrii standard α_0 şi β_0 sînt definiţi pentru molecula de benzen. Integrala Coulomb α_X trebuie să aibă valori mai negative decît integrala α_0 pentru elemente mai electronegative decît carbonul şi valori mai puţin negative pentru elementele mai electropozitive. Întrucît integrala de legătură β_0 este la rîndul ei negativă, rezultă că parametrul adiţional h_X va fi pozitiv sau negativ depinzînd de electronegativitatea heteroatomului respectiv. Heteroatomul poate contribui în sistemul π extins fie cu un electron (de exemplu oxigenul din derivaţii carbonilici, azotul din piridină), fie cu doi electroni (de exemplu oxigenul din ionul fenolat, azotul din pirol, anilină etc.). Valoarea lui h_X va depinde de asemenea de numărul de electroni cu care contribuie heteroatomul X, precum şi de sarcina acestuia.

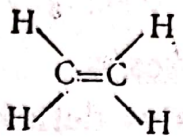
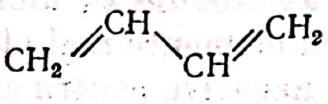
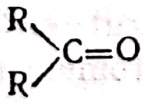
Valoarea integralei β_{CX} depinde de distanţa legăturii CX. În sisteme în care această distanţă este apropiată de cea din benzen (1,39 Å), integrala β_{CX} va avea o valoare apropiată de cea a integralei standard β_0 ($k_{CX} = 1$). Pentru legături mai lungi, parametrul adiţional k_{CX} va fi subunitar, iar pentru legături mai scurte supraunitar.

Relaţiile (62) şi (63) pot fi folosite ca o corecţie la aproximările Hückel prea drastice şi în cazul sistemelor carboatomice. Aceste corecţii se pot aplica în sistemele în care legăturile carbon-carbon nu sînt perfect egale între ele (de exemplu pentru molecula de butadienă) sau în sistemele în care substituenţii unor atomi de carbon exercită asupra acestora efecte inductive puternice (modificînd prin aceasta valoarea integralei Coulomb α). În tabelul I-3 sînt date cîteva valori ale parametrilor h_X şi k_{CX}.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL I.3

Valorile parametrilor h_X și k_{CX} după Streitwieser

Element	Legătură	Exemplu	h_X	k_{CX}
C	CC		(1,39 Å)	$h_C = 0,0$	$k_{CC} = 1$
	C=C		(1,34 Å)	$h_C = 0,0$	$k_{C=C} = 1,1$
	C–C		(1,47Å)	$h_C = 0,0$	$k_{C-C} = 0,9$
B	CB		$h_B = -1,0$	$k_{CB} = 0,7$
N	CN		$h_{\dot{N}} = 0,5$	$k_{CN} = 1,0$
	C–N		$h_{\dot{N}} = 1,5$	$k_{C-N} = 0,8$
	CN^+		$h_N^+ = 2,0$	$k_{CN}^+ = 1,0$.
O	C=O		$h_{\dot{O}} = 1,0$	$k_{C=O} = 1,0$
	C–O		$h_{\ddot{O}} = 2,0$	$k_{C-O} = 0,8$

Scanned with OKEN Scanner

2.6. ALTE METODE DE CALCUL

2.6.1. Metoda Wheland

Metoda Wheland este o metodă MO diferind de metoda HMO numai prin faptul că consideră integralele de întrepătrundere S_{ij}, pentru doi atomi vecini, diferite de zero și deci trebuie introduse în calcul. De exemplu pentru molecula etilenei, determinantul secular va avea forma:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Se observă că determinantul astfel rezultat diferă de determinantul secular din metoda Hückel prin faptul că termenii β au fost înlocuiți cu termenii $\beta - \varepsilon S$. Dacă integrala de întrepătrundere S are o valoare constantă, se poate rezolva sistemul într-un mod analog ca în procedeul aplicat anterior. În determinantul simplificat:

$$\begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = 0$$

m reprezintă de data aceasta raportul $(\alpha - \varepsilon) / (\beta - \varepsilon S)$. Rădăcinile acestui determinant vor fi $m = \pm 1$. Ținînd seama de înlocuirea făcută și definind un nou parametru γ prin relația:

$$\gamma = \beta - S\alpha \tag{64}$$

energiile orbitalilor de legătură (ε_1) și de antilegătură (ε_2) vor fi date de relațiile:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \frac{1}{1+S}\gamma, \tag{65a}$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \frac{1}{1-S}\gamma. \tag{65b}$$

Soluția generală în metoda Wheland poate fi redată prin ecuația (66), similară soluției generale (40) din metoda Hückel:

$$\varepsilon = \alpha + n_j\beta \tag{66}$$

Spre deosebire de metoda HMO, coeficienții n_j ai parametrului γ nu mai apar în perechi $+n_j$ și $-n_j$ (vezi ecuațiile (65),

Scanned with OKEN Scanner

fapt care desigur complică rezolvarea sistemelor complexe. Metoda Wheland ajunge însă la concluzii similare metodei Hückel, ceea ce arată că neglijarea integralelor de întrepătrundere S_{ij} în metoda HMO nu este o aproximare atît de drastică pe cît apare la prima vedere.

2.6.2. Metoda Dewar (metoda perturbației)

Aplicarea metodei HMO la sisteme electronice mai complexe, în ciuda aproximărilor făcute, ridică probleme de calcul destul de serioase. Metoda perturbației consideră că orbitalii moleculari ψ_{RS} ai unei molecule R—S rezultă prin combinarea liniară (perturbarea) a orbitalilor moleculari ψ_R și ψ_S ai fragmentelor R și S care alcătuiesc (imaginar) molecula R—S.

$$R\cdot + S\cdot \longrightarrow R{-}S$$

$$a\psi_R + b\psi_S = \psi_{RS}. \tag{67}$$

Dacă R-S este o moleculă alternantă pară, iar R și S sînt radicali alternanți impari problema se simplifică mult. În acest caz orbitalii de nelegătură din R și S (care pot fi cunoscuți fără a rezolva ecuația seculară) vor da naștere orbitalilor ocupat superior și vacant inferior din molecula R—S. Acești orbitali sînt orbitalii de interes atît pentru interpretarea spectrelor în ultraviolet (sau vizibil) a moleculei R—S, cît și în aprecierea reactivității chimice a acesteia.

Orbitalii ψ_{RS} trebuie să satisfacă pe lîngă relația (67) și o relație Schrödinger:

$$H\ \psi_{RS} = \varepsilon_{RS}\ \psi_{RS} \tag{68}$$

în care H este hamiltonianul care descrie orbitalii moleculari din molecula R—S. Cu ajutorul relațiilor (67) și (68) se poate defini determinantul (69).

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_{RS} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon_{RS} \end{vmatrix} = 0, \tag{69}$$

în care

$$H_{11} = \int \psi_R\, H\psi_R\, dv; \qquad H_{22} = \int \psi_S\, H\psi_S\, dv,$$

$$H_{12} = \int \psi_R\, H\psi_S\, dv; \qquad H_{21} = \int \psi_S\, H\psi_R\, dv.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte:

$$\psi_R = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 \ldots + C_r\,\varphi_r, \tag{70a}$$

$$\psi_S = C_1\varphi_1' + C_2\varphi_2' \ldots + C_s\,\varphi_s'. \tag{70b}$$

Admiţînd că fragmentele R şi S se unesc prin atomii r şi s, se poate uşor demonstra că:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \tag{71}$$

$$H_{12} = H_{21} = C_r\,C_s\,\beta, \tag{72}$$

în care C_r şi C_s reprezintă coeficienţii orbitalilor atomilor r şi s din orbitalii de nelegătură ai fragmentelor R şi S. Făcînd înlocuirea în determinantul (69), se ajunge la ecuaţia seculară:

$$(\alpha - \varepsilon_{RS})^2 - C_r^2\,C_i^2\,\beta^2 = 0 \tag{73}$$

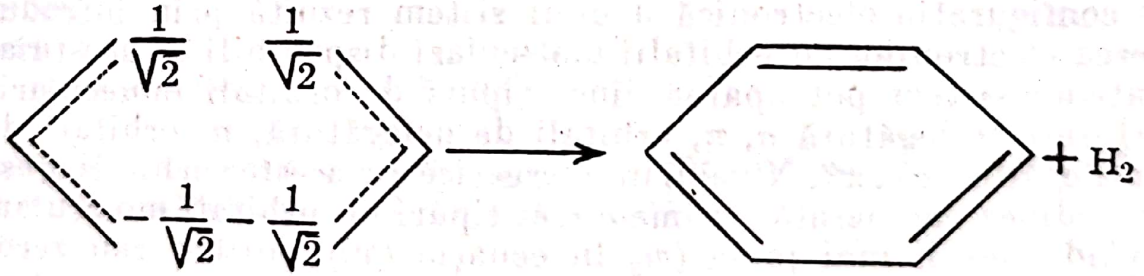
sau:

$$\varepsilon_{RS} = \alpha \pm C_r\,C_s\,\beta. \tag{74}$$

Dacă fragmentele R şi S dau naştere moleculei R—S prin desvoltarea mai multor legături (de exemplu formare de sisteme ciclice) se demonstrează similar că:

$$\varepsilon_{RS} = \alpha \pm \sum C_r\,C_s\,\beta, \tag{74a}$$

în care însumarea se face peste toţi atomii r şi s care participă la formarea moleculei R—S. Drept exemplu să considerăm ciclizarea a doi radicali alilici ducînd la molecula de benzen:



Prin aplicarea relaţiei (74a) deducem că energiile orbitalilor ocupat superior şi vacant inferior sînt:

$$\varepsilon_{RS} = \alpha \pm \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\beta = \alpha \pm \beta.$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest rezultat coincide perfect cu cel obținut prin rezolvarea ecuației seculare.

Metoda perturbației are largi aplicații în interpretarea reactivității chimice.

2.6.3. Metode de spin

Principalul neajuns al metodelor MO este că acestea nu țin seama de interacțiunile electronice.

Un mod de a ține seama de aceste interacțiuni este considerarea funcției de spin la alcătuirea orbitalilor moleculari. Metodele bazate pe introducerea în calcul a funcției de spin sînt mult mai greoaie și nu vor face obiectul discuțiilor noastre[10]. Fie numai amintit faptul că *metoda legăturilor de valență* (VB) are la bază aproximația stării de spin. Potrivit acestei metode, un orbital molecular ψ este o combinare a unor orbitali ψ_n:

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \ldots + a_n\psi_n \qquad (75)$$

în care funcțiile $\psi_1 \ldots \psi_n$ corespund diverselor structuri de spin singlet imaginabile pentru sistemul luat în discuție. Deși metoda legăturilor de valență stă în esență la baza *teoriei rezonanței*, aplicarea ei sub aspect cantitativ la sistemele polielectronice este deosebit de greoaie datorită numărului mare de structuri de spin care trebuie luate în considerare.

2.7. STĂRI FUNDAMENTALE ȘI STĂRI EXCITATE

2.7.1. Configurații electronice

O configurație electronică a unui sistem rezultă prin introducerea electronilor în orbitalii moleculari disponibili ai acestuia. Într-un sistem pot apărea cinci tipuri de orbitali moleculari: orbitali de legătură σ, π, orbitali de nelegătură, n, orbitali de antilegătură σ^*, π^*. Nivelurile energetice ale acestor orbitali cresc în ordinea enumerată. Primele trei tipuri de orbitali moleculari avînd energii mai joase (m_j în ecuația (40) pozitiv sau zero) corespund unor orbitali moleculari stabili. Se numește *stare fundamentală* configurația electronică rezultată prin completarea orbitalilor stabili ai moleculei. O *stare excitată* corespunde unei configurații electronice în care au fost folosiți parțial și orbitalii

[10] Pentru o discuție mai amplă vezi citat[3], cap. IV paragrafele 10 și 11.

Scanned with OKEN Scanner

de antilegătură (nestabili) ai sistemului. Se numește *multiplicitate* a unui sistem electronic mărimea $2|S|+1$ în care $|S|$ este spinul total al moleculei. Într-o moleculă în care orbitalii moleculari sînt dublu ocupați conform principiului excluderii al lui Pauli, spinul total este zero iar multiplicitatea este 1. O asemenea configurație poartă denumirea de *singlet*, S. O configurație electronică rezultată prin completarea a doi orbitali moleculari diferiți cu cîte un singur electron poate avea multiplicitatea 1 dacă cei doi electroni au spin opus sau multiplicitatea 3 dacă cei doi electroni au spin paralel. O asemenea configurație se numește stare *triplet*, T. Majoritatea moleculelor organice se găsesc în starea fundamentală într-o stare singlet (S_0). În fig. I.17 sînt arătate configurațiile electronice ale unor molecule simple.

Se numește *tranziție electronică* schimbarea configurației electronice produsă prin trecerea unui electron dintr-un orbital al configurației inițiale într-un orbital vacant sau parțial ocupat, de nivel energetic diferit. Asemenea salturi au loc cu absorbție,

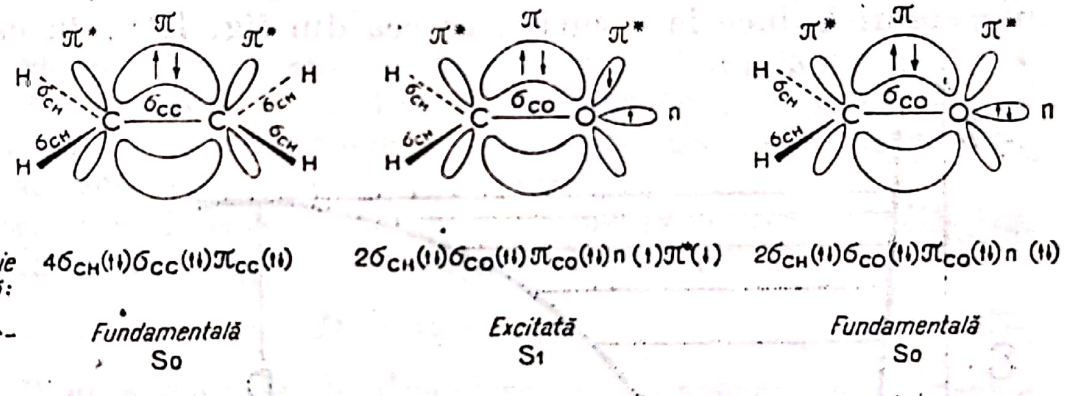


FIG. I.17
Configurații electronice ale unor molecule simple.

respectiv cu emisie de energie, diferența de energie între nivelurile electronice fiind dată de relația

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{286\,000}{\lambda}\ \text{kcal/mol} \qquad (76)$$

în care h este constanta lui Planck, c — viteza luminii iar λ — lungimea de undă a radiației.

Tranzițiile electronice necesită energii de ordinul 36—300 kcal/mol. Din relația (76) deducem că lungimea de

Scanned with OKEN Scanner

undă a cuantei absorbite (sau emise) de sistem trebuie să fie cuprinsă între 1000 și 8000 de Å.

Nivelurile electronice nu sînt singurele niveluri energetice posibile într-o moleculă; alte tipuri vor fi analizate mai jos.

2.7.2. Niveluri vibratorii. Energia de vibrație de punct zero

În cele discutate anterior am admis că într-o legătură covalentă poziția nucleelor este fixă. Acest fapt nu corespunde însă realității, nucleele putînd executa mișcări de vibrație și rotație în jurul unei poziții de echilibru care corespunde distanței de legătură. Informații privind diversele niveluri rotatorii și vibratorii se obțin din studiul spectrelor de microundă și din spectrele în infraroșu[11]. Din punctul de vedere al reacțiilor chimice ne interesează în special nivelurile vibratorii ce pot exista într-o moleculă.

Pentru simplicitate să considerăm o moleculă diatomică X—Y, a cărei energie este funcție de distanța interatomică r_{XY}. Reprezentarea energiei potențiale a sistemului în funcție de distanța interatomică duce la o curbă, ca cea din fig. I.18, în care mi-

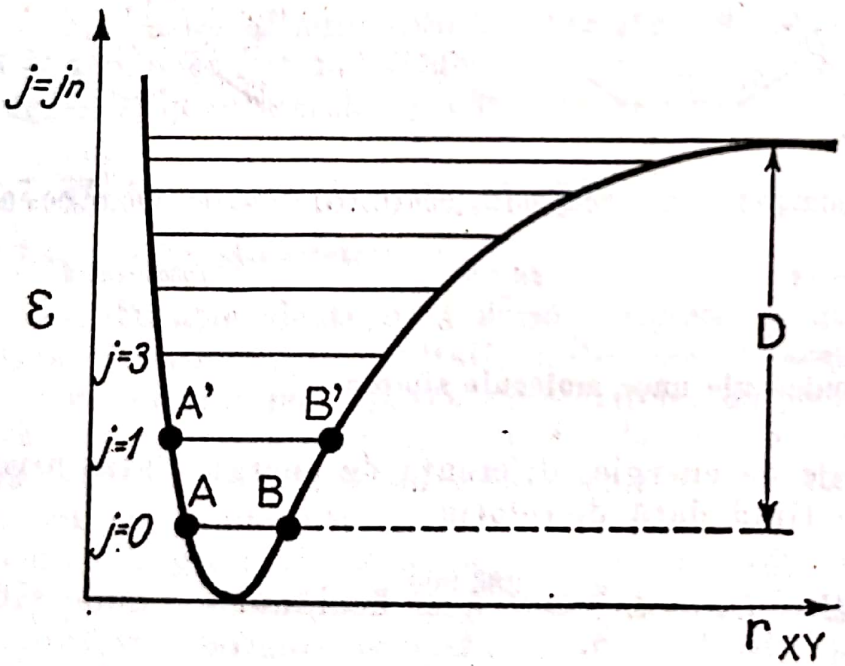


FIG. I.18
Niveluri vibratorii într-o moleculă diatomică.

[11] Pentru detalii, vezi M. AVRAM și G. MATEESCU, *Spectroscopia în infraroșu*, Ed. Tehnică, București, 1965.

Scanned with OKEN Scanner

nimul corespunde distanței de echilibru r_e, limitele, A și B, ale vibrației fiind situate pe cele două ramuri ale curbei de energie potențială.

Mărimea vibrației va fi cu atît mai mare, cu cît nivelul energetic (vibratoriu) va fi mai mare. Energia unui nivel vibratoriu este de asemenea cuantificată:

$$\varepsilon_j = h\nu\left(j + \frac{1}{2}\right), \tag{77}$$

în care ν este frecvența vibrației, iar j — numărul cuantic vibratoriu, $j = 0, 1, 2$ etc.

La atingerea unui anumit nivel vibratoriu j_n (vezi fig. I.18), legătura dintre cele două nuclee se rupe. Se vede din relația (77) că energia de vibrație nu este niciodată zero. Chiar la temperatura de zero absolut, la care toate moleculele se află în nivelul vibratoriu $j = 0$, aceste molecule mai posedă o energie de vibrație:

$$\varepsilon_0 = h\nu/2, \tag{78}$$

numită *energie de vibrație de punct zero*. Majoritatea moleculelor se află în acest nivel chiar la temperatura camerei. Trecerea dintr-un nivel vibratoriu inferior într-un nivel vibratoriu superior se face prin simplă agitație termică.

Energia ruperii legăturii X — Y, după cum rezultă din fig. I.18, depinde de energia de vibrație de punct zero:

$$D = \varepsilon_n - \varepsilon_0, \tag{79}$$

în care D este energia de disociere, ε_n — energia de vibrație pentru nivelul vibratoriu j_n, iar ε_0 — energia de vibrație de punct zero.

Energia de vibrație de punct zero este pe de altă parte corelată de o mărime numită constantă de forță, f (caracteristică tipului de legătură electronică între cele două nuclee, X și Y), și de masa redusă $\mu = m_X m_Y/m_X + m_Y$ prin relațiile (78) și (80)

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}. \tag{80}$$

În cazul a două specii X — Y_u și X — Y_g în care Y_u și Y_g reprezintă doi izotopi ai aceluiași element Y, unul ușor (Y_u) și altul greu (Y_g), constantele de forță nu vor diferi între ele, le-

Scanned with OKEN Scanner

găturile dintre cele două specii fiind de același tip. În schimb vor diferi masele reduse μ din relația (80), ceea ce va corespunde unei frecvențe ν mici și respectiv unei energii de vibrații de punct zero mici pentru izotopul greu. Pe de altă parte nivelurile vibratorii superioare, ε_n, trebuie să fie, în cazul celor două specii considerate, identice (speciile rezultate după ruperea legăturii vor fi identice din punct de vedere electronic). Rezultă din relația (79) că legătura $X - Y_u$ se va rupe mult mai ușor decît legătura $X - Y_g$. Această concluzie este de cea mai mare importanță în aprecierea efectelor cinetice izotopice, una din metodele importante de studiu ale mecanismelor de reacție[12].

2.7.3. Stări excitate

Unele tranziții electronice se produc atît de rapid (10^{-15} s) în comparație cu mișcările nucleelor, încît imediat după ce tranziția a avut loc nucleele ocupă o poziție identică cu aceea pe care o aveau inițial (principiul Frank-Condon). Respectarea acestui principiu poate duce la mai multe situații, ilustrate în fig. 1.19. În primul caz (A) distanța de echilibru r_e este aceeași

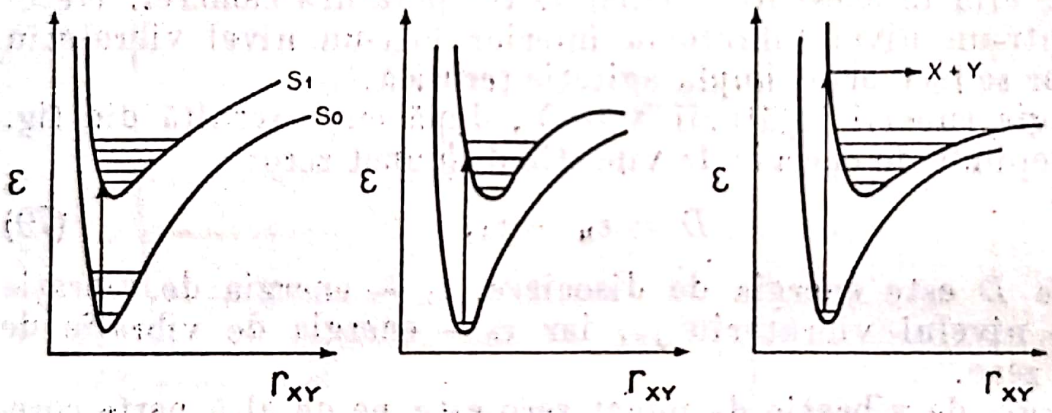


FIG. I.19
Curbe de energie potențială pentru starea fundamentală și stările excitate.

în cele două stări (fundamentală și excitată); tranziția electronică se poate produce și între nivelurile vibraționale $j = 0$ ale celor două stări (tranziție 0—0). Cazul frecvent (B) corespunde unei distanțe de echilibru, r_e, mai mare în starea excitată decît

[12] Vezi de ex. W. H. SAUNDERS, Jr., în *Survey of Progress in Chemistry* vol. 3, Academic Press, New York, 1966, p. 109.

în starea fundamentală. Tranzițiile electronice de pe nivelul vibratoriu inferior ($j = 0$) al stării fundamentale vor duce la niveluri vibratorii superioare ale stării excitate. Există posibilitatea, (C), ca în cazul unei asemenea tranziții molecula să disocieze.

În cursul unei tranziții electronice, spinul total al moleculei poate fi conservat (tranziții singlet-singlet, triplet-triplet) sau

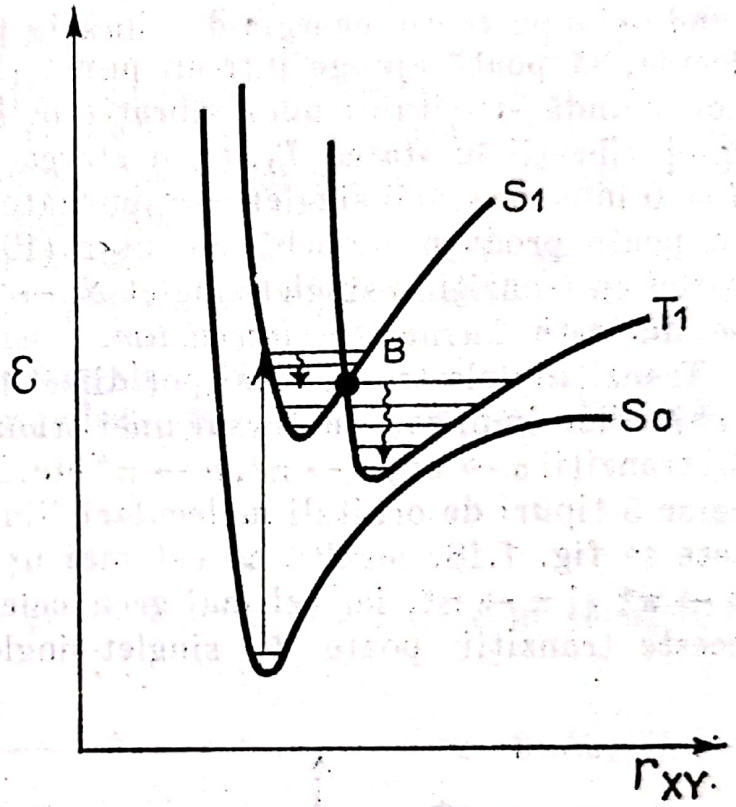


FIG. I.20
Încrucișarea intersistem $S_1 \rightarrow T_1$.

poate fi inversat (tranziții singlet-triplet, triplet-singlet). Numai tranzițiile ce au loc cu conservare de spin se produc cu frecvențe mari (10^6—10^{15} s^{-1}, tranziții permise). Tranzițiile cu inversare de spin au frecvențe mult mai mici (10^{-1}—10^4 s^{-1}). Am deduce de aici că stările triplet excitate (T_1, T_2 etc.) sînt mai puțin populate decît stările singlet corespunzătoare (S_1, S_2 etc.). În realitate, stările triplet se populează destul de ușor, însă indirect[13,14]. Într-adevăr, nivelurile energetice ale stărilor exci-

[13] N. J. TURRO, *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, New York, 1965.
[14] J. G. COLVERT, *Photochemistry*, 1966.

tate triplet sînt mai coborîte decît cele ale stărilor singlet (vezi fig. I.20). Acest fapt, dedus din calcul mecanic cuantic, poate fi ușor intuit dacă ne gîndim că cei doi electroni, ocupînd orbitali diferiți, vor interacționa mai puternic în stare singlet decît în triplet. Energia de respingere fiind mai puternică între cei doi electroni singlet rezultă că și energia stărilor excitate S_n va fi mai mare. Există deci posibilitatea ca o moleculă aflată în nivelul vibratoriu superior al stării de excitație singlet, S_1, pierzîndu-și o parte din energia de vibrație prin ciocniri cu alte molecule, să poată ajunge într-un punct (B în fig. I.20) care să corespundă sfîrșitului unei vibrații în starea S_1 și începutului unei vibrații în starea T_1. Cum starea triplet, T_1, are nivelul $j = 0$ inferior stării singlet corespunzătoare, S_1, inversia de spin se poate produce deosebit de ușor (10^{-6}—10^{-9} s^{-1}), concurînd astfel cu tranzițiile singlet-singlet $S_1 \rightarrow S_0$. Un asemenea proces se numește *încrucișare intersistem*.

Tranzițiile electronice mai pot diferi între ele și după natura orbitalilor implicați în cursul unei tranziții. Vom distinge astfel tranziții $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ etc. Nivelurile energetice ale celor 5 tipuri de orbitali moleculari fiind aproximativ cele arătate în fig. I.18, rezultă că cel mai ușor se produc tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$, iar cel mai greu cele $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Fiecare dintre aceste tranziții poate fi singlet-singlet sau singlet-triplet.

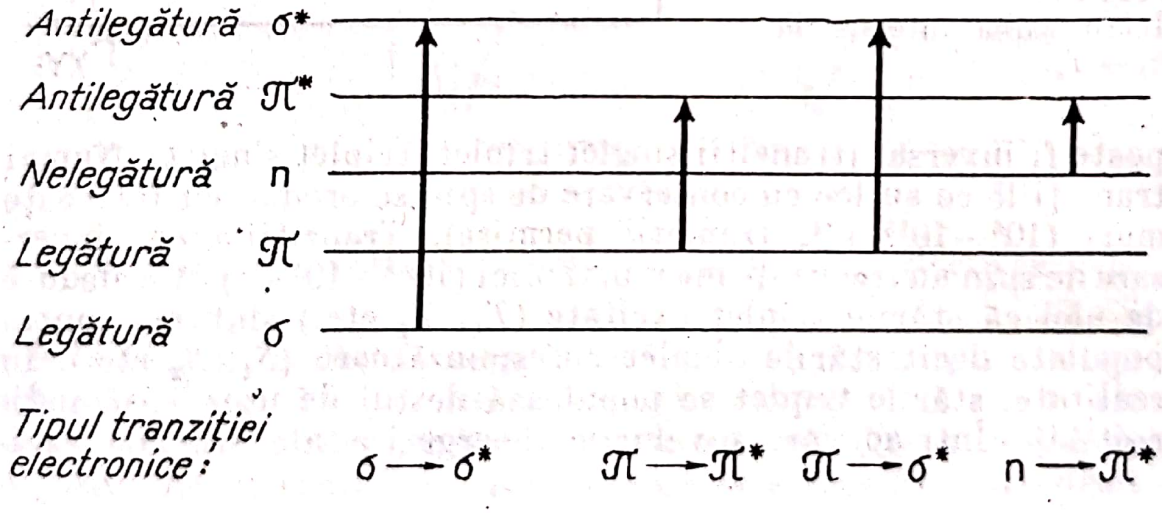


FIG. I.21
Tipuri posibile de tranziții electronice.

2.7.4. Procese termice, procese fotochimice

Cunoaşterea nivelurilor energetice dintr-o moleculă este de cea mai mare importanţă pentru studiul reacţiilor chimice organice. După cum se va arăta mai tîrziu (vezi cap. II), pentru a reacţiona, moleculele care iau parte la reacţie trebuie activate. Activarea se realizează practic fie termic (procese termice), fie prin absorbţia unei cuante de lumină (procese fotochimice).

Într-un proces termic configuraţia electronică a moleculelor care iau parte la reacţie nu se schimbă. Electronii continuă să ocupe numai orbitalii stabili ai moleculei. Procesele termice au loc deci între molecule aflate în starea fundamentală. Activarea legăturilor implicate în procesul chimic se produce prin creşterea energiei de vibraţie a acestei legături, care conform celor arătate se va rupe astfel mai uşor.

Într-un proces fotochimic absorbţia unei cuante de lumină duce la specii excitate în care parţial sînt ocupaţi şi orbitalii de antilegătură. Asemenea specii moleculare diferă esenţial de moleculele obişnuite iar reacţiile acestora pot fi destul de diferite de reacţiile speciilor moleculare normale (vezi. cap. X şi XI).

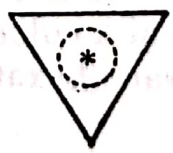
3. PROBLEME

1. Determinaţi energiile şi coeficienţii orbitalilor în cazul sistemului alilic I.

I

Calculaţi energiile de delocalizare pentru cation, radical liber şi anion. Ce concluzii trageţi?

2. Determinaţi energiile orbitalilor π din sistemul ciclopropenilic II.



II

Scanned with OKEN Scanner

Calculaţi energiile de delocalizare pentru cation, radical liber şi anion. Comparaţi valorile obţinute cu valorile calculate pentru sistemul aciclic I. Ce concluzii se pot trage?

3. Să se calculeze energiile orbitalilor π pentru ciclobutadienă. Arătaţi cum se ocupă orbitalii moleculari cu cei patru electroni π. Ce concluzii puteţi trage din rezultatele obţinute?

4. Calculaţi energiile orbitalilor π în cazul benzenului şi determinaţi care este energia de delocalizare a benzenului.

5. Calculaţi energiile orbitalilor π şi energiile de delocalizare în cazul hexatrienei-1,3,5. Comparaţi rezultatele cu cele obţinute în problema precedentă.

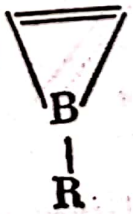
6. Calculaţi energiile π corespunzătoare oxidului de acetilenă III.

III

Se dau $h_O = 2$ şi $k_{C-O} = 0{,}8$.

Comparaţi rezultatele cu cele obţinute pentru carbanionul de ciclopropenil.

7. Calculaţi energiile π corespunzătoare compusului cu bor IV.



IV

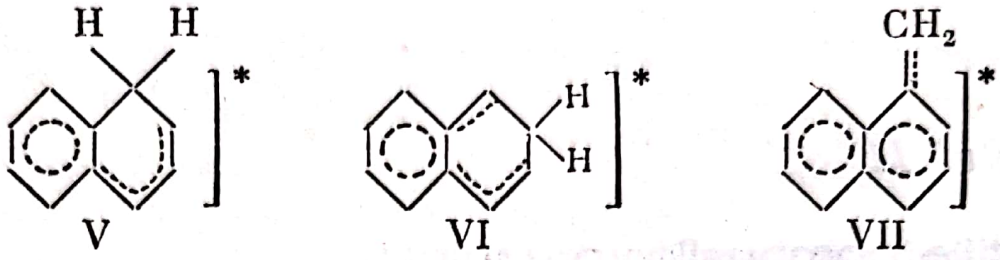
Se dau $h_B = -1$ şi $k_{CB} = 0{,}7$.

Comparaţi rezultatul obţinut cu calculele de la problema 2.

8. Determinantul secular al cationului de pentadienil rezultă prin suprimarea rîndului întîi şi a coloanei întîi din determinantul secular al benzenului sau hexatrienei-1,3,5. Ce semnificaţie găsiţi în acest fapt?

Scanned with OKEN Scanner

9. Calculaţi coeficienţii orbitalului de nelegătură pentru sistemele de mai jos:



10. Calculaţi densitatea de sarcină la C_α în cationii de benzil, benzhidril şi trifenilmetil. Discutaţi rezultatul obţinut.

11. Ce tip de hibridizare întîlnim la atomul central din alenă VIII şi din bioxidul de carbon IX.

$$\underset{\text{VIII}}{H_2C=C=CH_2} \qquad \underset{\text{IX}}{O=C=O}$$

12. Ce tipuri de tranziţii electronice poate suferi formaldehida. Scrieţi configuraţiile electronice pentru fiecare specie excitată.

13. În cursul unei tranziţii electronice triplet-singlet ($T_1 \rightarrow S_0$) se respectă sau nu principiul Frank-Condon? Argumentaţi.

14. Diferenţele de energie între nivelurile $j = 0$ ale stărilor excitate singlet (ΔE_S) şi triplet (ΔE_T) sînt pentru o moleculă A, 72 kcal/mol, respectiv 69 kcal iar pentru o moleculă B, 120 kcal/mol şi respectiv 60 kcal/mol. Care moleculă va putea suferi cel mai uşor interconversie interspin $S_1 \rightarrow T_1$?.

15. Cum s-ar putea determina valoarea empirică a integralei de legătură β din date spectrofotometrice? Ce tip de tranziţii electronice trebuie considerate în acest caz?

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

Reacţiile compuşilor organici

1. REACŢII DE ECHILIBRU. MĂRIMI TERMODINAMICE

Termodinamica este ştiinţa care se ocupă cu variaţiile de energie din cursul proceselor fizice sau chimice care tind sau sînt în echilibru. Este în afara scopului propus tratarea legilor termodinamicii. Fiind interesaţi în reacţiile chimice nu putem însă ocoli problema echilibrului chimic şi prin aceasta şi aspectele termodinamicii chimice. Echilibrul chimic poate fi studiat din punct de vedere statistic sau termodinamic.

Tratarea sub aspect statistic porneşte de la constatarea că starea de echilibru poate fi definită ca o stare de maximă probabilitate. Să considerăm cea mai simplă reacţie de echilibru posibilă, o reacţie de izomerizare.

$$A \rightleftarrows B$$

Pentru a alege starea de maximă probabilitate a sistemului, trebuie să ţinem seama de diversele niveluri energetice posibile pentru fiecare specie, A şi B, şi să vedem cum sînt distribuite moleculele acestor specii între nivelurile energetice. Numărul moleculelor aflate în nivelul energetic ε_{iA} respectiv ε_{iB} va fi dat de ecuaţia lui Boltzmann:

$$N_{iA} = \Lambda g_{iA}\, e^{-\varepsilon_{iA}/kT} \qquad (1)$$

$$N_{iB} = \Lambda g_{iB}\, e^{-\varepsilon_{iB}/kT}, \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care Λ este o constantă de proporţionalitate, g_i — un factor de degenerare, k — constanta lui Boltzmann iar T — temperatura absolută.

Constanta de proporţionalitate Λ este o mărime care depinde de numărul şi tipul atomilor din moleculă şi nu de aranjarea acestora sau de nivelul energetic în care se găseşte molecula. Cele două specii, A şi B, fiind izomere, urmează că vor avea aceeaşi constantă de proporţionalitate, Λ.

Numărul total din moleculele A şi B va fi dat de o însumare peste toate nivelurile ε_i posibile:

$$N_A = \Lambda \Sigma g_{iA} e^{-\varepsilon_{iA}/kT}, \tag{3a}$$

$$N_B = \Lambda \Sigma g_{iB} e^{-\varepsilon_{iB}/kT}. \tag{3b}$$

Considerînd sistemul format din moleculele A şi B ajuns la echilibru, constanta de echilibru va fi dată de relaţia:

$$K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{\Sigma g_{iB} e^{-\varepsilon_{iB}/kT}}{\Sigma g_{iA} e^{-\varepsilon_{iA}/kT}}. \tag{4}$$

Relaţia de mai sus poate fi modificată accentuîndu-se asupra diferenţei între nivelurile energetice fundamentale:

$$K = e^{-(\varepsilon_{0B} - \varepsilon_{0A})/kT} \frac{\Sigma g_{iB} e^{-(\varepsilon_{iB} - \varepsilon_{0B})/kT}}{\Sigma g_{iA} e^{-(\varepsilon_{iA} - \varepsilon_{0A})/kT}} \tag{4a}$$

Se numeşte *funcţie de partiţie* suma:

$$Q = \Sigma g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} \tag{5}$$

Ţinînd seama de această definiţie şi notînd $\varepsilon_{0B} = \varepsilon_{0A}$ cu $\Delta\varepsilon_0$, ecuaţia (4a) devine

$$K = e^{-\Delta\varepsilon_0/kT} \frac{Q_B}{Q_A}. \tag{6}$$

Constanta de echilibru depinde deci de doi factori. Primul, $e^{-\Delta\varepsilon_0/kT}$, ne arată că poziţia echilibrului va fi deplasată în favoarea izomerului cu nivelul energetic fundamental ε_0 cel mai mic. Al doilea, raportul funcţiilor de partiţie sugerează o

Scanned with OKEN Scanner

deplasare a echilibrului în favoarea izomerului cu funcţia de partiţie cea mai mare.

După cum rezultă din relaţia (5) funcţia de partiţie va fi cu atît mai mare, cu cît numărul nivelurilor energetice va fi mai mare (este o sumă) şi cu cît diferenţele între aceste niveluri şi nivelul fundamental ε_0 sînt mai mici.

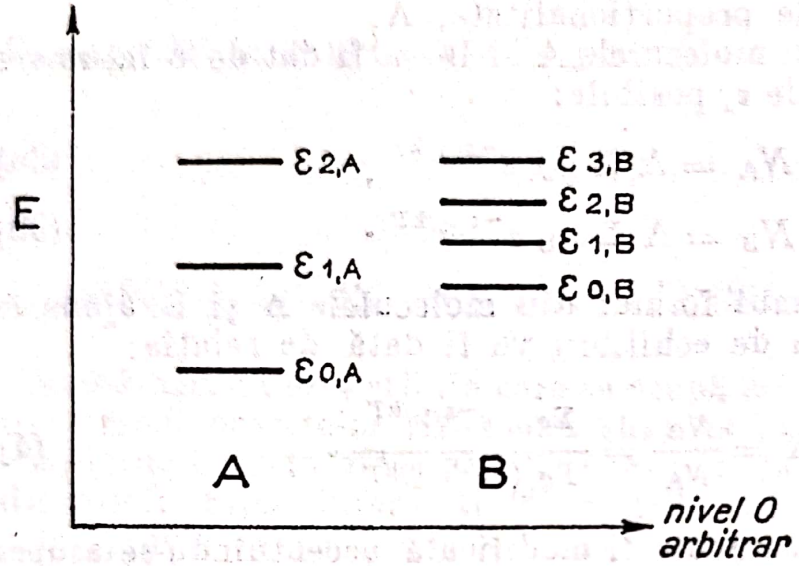


FIG. II. 1
Nivelurile energetice din două molecule izomere A şi B aflate în echilibru.

În fig. II.1. este arătat un sistem format din molecule A şi B, în care $\varepsilon_{0A} < \varepsilon_{0B}$ iar $\varepsilon_{iA} - \varepsilon_{0A} > \varepsilon_{iB} - \varepsilon_{0B}$ oricare ar fi nivelul i. Considerînd numai nivelurile fundamentale, am spune că echilibrul este deplasat spre A; considerînd funcţiile de partiţie, am spune că echilibrul trebuie să fie favorabil lui B. Analizînd separat aceşti termeni nu se poate preciza sensul echilibrului; în aprecierea acestuia ar trebui calculat fiecare termen din relaţia (6). Din nefericire, calcularea funcţiilor de partiţie pentru sistemele organice este dificilă. Relaţia (6) este totuşi utilă prin faptul că ne arată posibilitatea deplasării echilibrului într-un sens sau altul. La temperaturi joase, termenul energetic va fi mare şi prin aceasta proporţia izomerului instabil în amestecul de echilibru va fi mică; creşterea temperaturii deplasează echilibrul spre izomerul instabil (factorii exponenţiali tind către 1).

Tratarea termodinamică a echilibrului porneşte de la noţiunea de l u c r u u t i l făcut asupra sistemului sau cedat de sistem. Este evident că un sistem care tinde spre echilibru va ceda lucru util, iar un sistem care se depărtează de echilibru va

Scanned with OKEN Scanner

consuma lucru util. Dacă restrîngem consideraţiile noastre la sisteme la care presiunea şi temperatura sînt constante (aşa cum este cazul în majoritatea experienţelor chimice) atunci lucrul util (W) se defineşte prin variaţia energiei libere, ΔG.

La echilibru, lucrul util este nul şi deci:

$$\Delta G = -W = 0. \tag{7}$$

Energia liberă este o mărime termodinamică fundamentală definită prin:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{8}$$

în care ΔH este variaţia entalpiei de reacţie sau căldura de reacţie, iar ΔS — variaţia entropiei.

Diferenţa de energie liberă este în acelaşi timp funcţie de natura sistemului. Astfel, pentru un amestec din mai multe componente A, B...:

$$\Delta G = n_A \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{n_B, n_C \ldots} + n_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{n_A, n_C \ldots} + \ldots \tag{9a}$$

în care n_A, n_B...sînt numărul de moli din componentele A,B... Notînd $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_A \ldots} = \Delta \overline{G}_i$, ecuaţia (9a) devine:

$$\Delta G = n_A \, \Delta \overline{G}_A + n_B \, \Delta \overline{G}_B + \ldots + n_i \, \Delta \overline{G}_i. \tag{9b}$$

În relaţia de mai sus, $\Delta \overline{G}_i$ este diferenţa de energie liberă parţial molară şi are semnificaţia fizică a variaţiei energiei libere a sistemului la adaosul de componentă i, cînd concentraţia acesteia tinde către zero. Diferenţa de energie liberă parţial molară depinde de concentraţie, în soluţii diluate fiind valabilă relaţia:

$$\Delta \overline{G}_i = \Delta \overline{G}_{0,i} + RT \ln c_i, \tag{10}$$

în care c_i este concentraţia compusului i.

Considerînd o reacţie de echilibru:

$$aA + bB \ldots \rightleftharpoons rR + sS \ldots$$

Scanned with OKEN Scanner

energia liberă a acestui sistem va fi dată de relaţia (9b), în care $n_A = -a$, $n_B = -b \ldots n_R = r$, $n_S = s \ldots$:

$$\Delta G = -a\Delta\bar{G}_A - b\Delta\bar{G}_B - \ldots + r\Delta\bar{G}_R + s\Delta\bar{G}_S + \ldots$$

Ţinînd seama de relaţia (10), rezultă:

$$\Delta G = -a\Delta\bar{G}_{c,A} - b\Delta\bar{G}_{c,B} - \ldots + r\Delta\bar{G}_{c,R} + \ldots + RT \ln \frac{C_R^r \, C_S^s \ldots}{C_A^a \, C_B^b \ldots}$$

sau

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln K, \tag{11}$$

în care ΔG° este variaţia energiei libere standard a reacţiei.

La echilibru $\Delta G = 0$ şi deci:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K. \tag{12}$$

Din această relaţie rezultă următoarea expresie pentru constanta de echilibru:

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-\Delta H^\circ/RT} \, e^{\Delta S^\circ/R}. \tag{13}$$

Metoda termodinamică şi metoda statistică ajung deci la concluzii similare. Constanta de echilibru este determinată de jocul a doi termeni, unul energetic (ΔH°) şi altul de probabilitate (ΔS°). În timp ce funcţiile de partiţie sînt greu de determinat, mărimile termodinamice standard pot fi măsurate şi calculate prin metode relativ simple[1]. Din aceste mărimi se poate calcula constanta de echilibru sau, invers, se poate măsura constanta de echilibru prin metode chimice curente şi din aceasta să se calculeze diferenţa de energie liberă standard a reacţiei.

Diferenţa de energie standard a reacţiei, ΔG°, nu trebuie confundată cu diferenţa de energie totală a reacţiei, ΔG. Prima din aceste mărimi foloseşte la determinarea constantei de echilibru, în timp ce a doua mărime ne permite să apreciem dacă procesul poate sau nu să decurgă spontan. Într-adevăr, conform principiului al doilea al termodinamicii, reacţiile care decurg spontan spre echilibru trebuie să aibă $\Delta G < 0$. Asemenea pro-

[1] G. J. JANZ, *Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1958.

Scanned with OKEN Scanner

cese sînt termodinamic posibile. Reacţiile pentru care $\Delta G > 0$ nu pot evolua spontan şi sînt termodinamic imposibile. Variaţia energiei libere a unei reacţii se calculează din relaţia (8) în care variaţiile de entropie şi entalpie se obţin prin metodele obişnuite[1]. Întrucît variaţia energiei libere cu temperatura este dată de relaţia:

$$\frac{\mathrm{d}\,\frac{\Delta G}{\mathrm{d}t}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\Delta H}{T^2}, \qquad (14)$$

ridicarea temperaturii poate face ca un proces termodinamic imposibil să devină posibil. Dacă reacţia va avea loc în ultimă instanţă, aceasta depinde numai de viteza cu care decurge.

2. CINETICĂ CHIMICĂ

Este un fapt bine cunoscut că majoritatea reacţiilor chimice decurg mult mai rapid în soluţii concentrate decît în soluţii diluate. Între concentraţiile reactanţilor şi viteza cu care aceştia dispar din soluţie există anumite relaţii, şi stabilirea acestora este scopul principal al cineticii chimice[2].

2.1. VITEZĂ DE REACŢIE

Viteza de reacţie este definită prin variaţia concentraţiei în unitatea de timp a unui reactant sau a unui produs de reacţie. Se consideră că viteza de reacţie trebuie să fie proporţională cu concentraţia reactanţilor care iau parte la reacţie şi că nu este influenţată de prezenţa moleculelor străine (de ex. produşi de reacţie, solvent)[3].

[2] Pentru o tratare detaliată vezi: a) A.A. FROST şi R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, ed. a 2-a, John Wiley, 1961; b) S. W. BENSON, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1960; c) J. E. LEFFLER, E. GRUNWALD, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley, New York, 1963.

[3] Moleculele dizolvantului sau ale altor specii carei au parte la reacţie influenţează uneori apreciabil viteza de reacţie. Efectul lor este însă înglobat în constanta de viteză.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o reacție de tipul:

$$\alpha A + \beta B + \ldots = \text{produși}$$

viteza de reacție poate fi exprimată prin:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \ldots = \frac{d[\text{produși}]}{dt} = k[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}\ldots \qquad (15)$$

în care k este constanta de viteză.

Se numește *ordin de reacție* suma puterilor concentrațiilor tuturor termenilor care apar în expresia de viteză. Vom distinge astfel reacții de ordin zero, întîi, doi ș.a.m.d. și evident constante de viteză de ordinul zero, întîi, doi ș.m.a.d. Notînd cu a, b etc. concentrațiile inițiale ale reactanților și cu x concentrația (variabilă) a produsului de reacție la timpul t, ecuația generală (15) poate fi integrată, găsindu-se astfel expresiile integrate ale constantei de viteză. În tabelul II.1 sînt arătate expresiile mai uzuale întîlnite în cinetica chimică organică.

TABELUL II. 1

Expresiile integrate ale constantelor de viteză pentru principalele tipuri de reacție

Tipul reacției	Ordinul de reacție	Expresia constantei de viteză*	Unitățile constantei de viteză
$A \xrightarrow{k_0}$ produși	zero	$k_0 = \frac{x}{t}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
$A \xrightarrow{k_1}$ produși	întîi	$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	s^{-1}
$A + B \xrightarrow{k_2}$ produși	doi	$k_2 = \frac{2{,}303}{(a-b)t} \lg \frac{b}{a} \frac{a-x}{b-x}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$2A \xrightarrow{k_2}$ produși	doi	$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

* Concentrațiile sînt exprimate în mol/l.

Scanned with OKEN Scanner

Primul obiectiv al unui studiu cinetic este stabilirea ordinului de reacție și a valorii constantei de viteză. Un obiectiv la fel de important este compararea vitezelor de reacție studiate cu vitezele altor reacții înrudite. Această comparație poate permite stabilirea unei corelări între reactivitatea chimică și structura chimică. Vitezele de reacție variază în timp și deci nu pot fi folosite în comparație. Mărimile care se compară sînt în consecință *constantele de viteză*. Constantele de viteză, spre deosebire de vitezele de reacție, *nu sînt mărimi experimentale și valoarea lor va depinde de modul în care au fost calculate* (vezi de ex. tabelul II.1). Compararea a două constante de viteză calculate prin principii de calcul diferite poate duce astfel la confuzii serioase[4].

În relația (15) și în expresiile din tabelul II.1 vitezele de reacție și constantele de viteză sînt exprimate în funcție de concentrație, ceea ce nu este tocmai corect. O relație corectă ar trebui să cuprindă în locul concentrațiilor *activitățile* reactanților, $a_i = \gamma_i c_i$, în care γ_i este coeficientul de activitate. Deoarece stabilirea coeficienților de activitate nu este totdeauna posibilă, măsurătorile cinetice ar trebui efectuate la concentrații sub 10^{-3} mol/l concentrații la care $a_i \cong c_i$. Din cauza erorilor de dozare și a vitezelor de reacție prea mici la aceste concentrații, se ajunge la un compromis, majoritatea determinărilor efectuîndu-se la concentrații în jur de 10^{-2} mol/l.

2.2. ETAPA DETERMINANTĂ DE VITEZĂ. ETAPA DETERMINANTĂ DE PRODUȘI

Cele mai multe reacții organice decurg în trepte.
Să considerăm de exemplu o reacție simplă, a cărei ecuație stoechiometrică este:

$$A + B \rightarrow P.$$

Să admitem că pentru această reacție am găsit expresia de viteză corespunzătoare unei reacții de ordinul întîi:

$$\text{viteză} = k_1 [A]. \qquad (16)$$

[4] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, A. J. PARKER, în „J. Chem. Soc.", 1960, 4400.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă concentrația lui B este de același ordin de mărime cu a lui A, stabilirea unei asemenea expresii de viteză este o indicație că reacția decurge în trepte, și anume:

$$A \xrightarrow{k_1} I; \quad v_1 = k_1 [A] \tag{17a}$$

$$I + B \xrightarrow{k_2} P; \quad v_2 = k_2 [I] [B]. \tag{17b}$$

Ecuația (16) arată că $v_1 \ll v_2$, adică intermediarul I, îndată ce se formează, reacționează mai departe cu B iar viteza măsurată este în realitate viteza etapei (17a). Această etapă lentă se numește etapa *determinantă de viteză*.

Metoda cinetică nu ne dă informații decît asupra etapei determinante de viteză; nu ne poate spune nimic asupra etapelor care urmează după aceasta.

Pentru a obține informații și asupra acestor etape se variază condițiile de lucru. Să considerăm următorul mecanism:

$$A + C \xrightarrow{k_1} I \tag{18a}$$

$$I + B \xrightarrow{k_2} P + C, \tag{18b}$$

în care C este un catalizator.
Dacă $k_1 \ll k_2$, viteza de reacție observată va fi:

$$\frac{d [P]}{dt} = k_1 [A] [C]. \tag{19a}$$

În etapa determinantă de viteză se formează deci intermediarul I. Să admitem acum că schimbăm catalizatorul C cu un catalizator mult mai eficace, C′, păstrînd celelalte condiții constante. Constanta vitezei reacției de dispariție a intermediarului I, (k_2), desigur că nu va fi modificată, în schimb constanta k_1 poate varia foarte mult, astfel că la un moment dat k_1 să devină mult mai mare decît k_2. Expresia cinetică în acest caz devine:

$$\frac{d [P]}{dt} = k_3 [A] [B] [C']. \tag{19b}$$

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu concret de asemenea reacție este halogenarea cetonelor în mediu acid[5,6], reacție pe care o vom examina la capitolul VII.

Din cele arătate se desprind două concluzii importante. Prima, examinînd mecanismul de reacție (18) și expresia de viteză (19 b) rezultă că etapa determinantă de viteză trebuie să fie precedată de o etapă rapidă, ciocnirile trimoleculare fiind puțin probabile. Deci etapele care preced etapa determinantă de viteză sînt oglindite în expresia de viteză. A doua concluzie rezultă din compararea ecuațiilor (19 a) și (19 b) obținute în studierea aceleiași reacții și care ne arată că *ordinul unei reacții chimice* sau mai exact, *expresia ecuației de viteză depinde de condițiile de lucru*. Cazurile examinate de noi ($k_2 \gg k_1$ sau $k_1 \gg k_2$) reprezintă doar situațiile limită pentru procesul (18). Cele două reacții pot decurge, în realitate, cu viteze comparabile și atunci expresiile de viteză rezultate sînt mult mai complexe și mai greu de verificat. Este sarcina experimentatorului de a alege condițiile de lucru cele mai potrivite pentru a simplifica expresia de viteză la o relație simplă, ușor de verificat experimental și de interpretat teoretic.

Produșii de reacție rezultă în ultima etapă a procesului, numită și *etapă determinantă de produși*. Această etapă nu coincide de obicei cu etapa determinantă de viteză. Informații asupra acesteia se obțin pe alte căi (vezi, de ex. pag. 183).

Se numește *molecularitate a reacției* numărul de molecule implicate în etapa determinantă de viteză. Molecularitatea reacției nu coincide întotdeauna cu ordinul de reacție (vezi pag. 133).

2.3. Teoria stării de tranziție

Constanta de viteză, k, variază cu temperatura. Arrhenius[7] a arătat că această dependență poate fi redată sub forma unei relații exponențiale.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad (20)$$

în care A este factorul de frecvență, E — energia de activare a reacției, R — constanta gazelor iar T — temperatura absolută.

[5] A. LAPWORTH, în „J. Chem. Soc.", *85*, 30 (1904).
[6] L. P. HAMMETT și L. ZUCKER în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 2785, 2791 (1939).
[7] S. ARRHENIUS, în „Z. physik. chem.", *4*, 226 (1889).

Scanned with OKEN Scanner

Semnificaţia relaţiei (20) a fost înţeleasă mult mai tîrziu. Marcelin[8] a fost primul care a arătat că energia de activare a reacţiei are semnificaţia unei trecători în dealul de energie potenţială pe care trebuie să o străbată sistemul din starea iniţială spre starea finală. Lewis[9], ceva mai tîrziu, a arătat că factorul de frecvenţă, A, corespunde numărului de ciocniri calculat prin teoria cinetică a gazelor.

„Trecătoarea" prin dealul de energie potenţială a fost numită mai tîrziu *stare de tranziţie* (sau complex activat).

Variaţia energiei potenţiale a sistemului poate fi tratată prin metode mecanic cuantice[10]. Să considerăm de exemplu o reacţie simplă de deplasare, în care un reactant A deplasează o grupă (sau atom) C din molecula B—C.

$$A + B—C \rightarrow A—B + C. \qquad (21)$$

Energia acestui sistem este funcţie de două variabile, distanţele r_{AB} şi r_{BC}. Energia unei molecule diatomice, după cum s-a arătat, este funcţie de distanţa internucleară (vezi pag. 28). Variaţia energiei moleculei BC în funcţie de distanţa r_{BC}, cînd A este foarte depărtat, poate fi redată prin curba 1 din fig. II.2 (similară curbei din fig. I.2). Cînd A se apropie de molecula BC, energia sistemului evident creşte (curbele *2*, *3*, fig. II.2) iar această creştere va depinde de unghiul sub care A atacă molecula B—C. Calculele mecanice cuantice arată că energia minimă a sistemului corespunde unui atac coliniar a lui A cu nucleele B şi C.

Variaţia energiei sistemului (21) în funcţie de cele două variabile r_{AB} şi r_{BC} ar trebui redată într-o diagramă tridimensională $E = f(r_{BC}r_{AB})$. În locul acestei diagrame, variaţia lui E poate fi reprezentată şi într-o diagramă de contur de energie de tipul hărţilor geografice (fig. II.3). Fiecare curbă din fig. II.3 uneşte puncte cu energie egală. După cum se vede, energia sistemului cînd A este foarte depărtat (r_{AB} mare) este mică şi corespunde punctului I (iniţial) în valea de energie potenţială a reactanţi-

[8] A. MARCELIN, în „Ann. Physik.", *3*, 158 (1915).
[9] W. C. Mac LEWIS, în „J. Chem. Soc.", *113*, 471 (1918).
[10] K. K. LAIDLER, J. C. POLANYI în *Progress in Reaction Kinetics*, vol. 3 edit. C. Porter, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 1.

lor. Pentru ca sistemul să ajungă din acest punct în starea finală (punctul F din valea de energie potențială a produșilor) are la dispoziție mai multe căi, din care pentru simplicitate au fost alese numai două. Una dintre aceste căi (calea *a*) presupune că sistemul ajunge în platoul de energie potențială *P*, corespunzînd

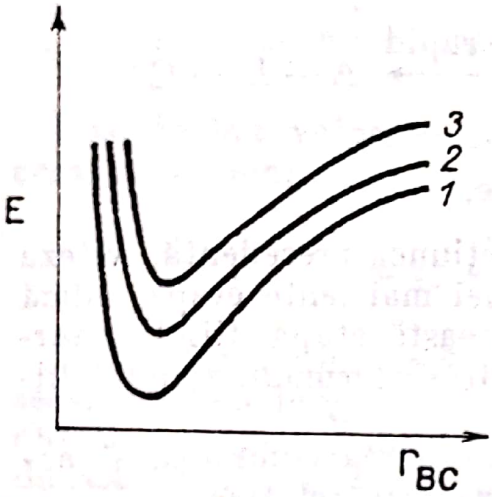


FIG. II.2
Variația energiei potențiale a unei molecule BC în funcție de distanța internucleară, r_{BC}, și de poziția unui reactant A.

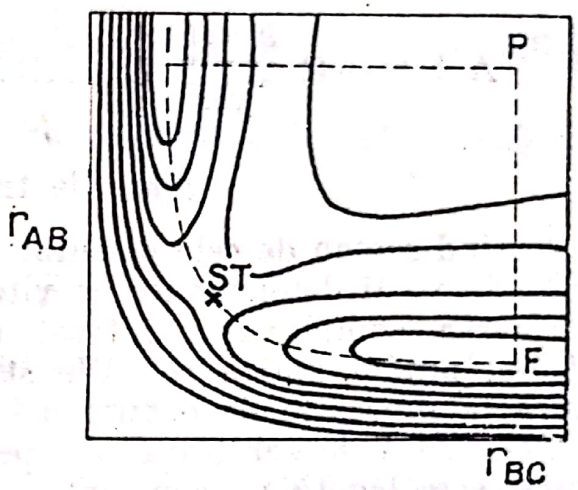


FIG. II.3
Curbele de energie potențială pentru sistemul A+B—C în funcție de distanțele r_{AB} și r_{BC}; I = punctul inițial (substrat B—C și reactant A la infinit); F=punctul final (produși A—B și C) P=punctul corespunzător moleculelor disociate A+B+C.

disocierii moleculei B—C în fragmentele B și C. Cea de-a doua cale (calea *b*) corespunde trecerii sistemului printr-o trecătoare (punct ST) în dealul de energie potențială. Punctul ST corespunde *stării de tranziție* și este *energia maximă* pe care o adoptă sistemul (21) în trecerea de la punctul I la punctul F. Acest punct de energie maximă corespunde totuși unui minim în trecerea din valea I în valea F și va fi evident calea adoptată de sistem.

Faptul că pe această cale energia cheltuită de sistem este mai mică se explică prin aceea că energia formării noii legături A—B este în parte folosită pentru ruperea vechii legături B—C. Această energie este folosită cel mai bine în cazul în care cei trei atomi sînt coliniari. În starea de tranziție cei trei atomi A, B și C nu sînt independenți unul față de altul, vechea legătură nu este

Scanned with OKEN Scanner

complet ruptă, noua legătură nu este complet formată. Lucrul nou pe care îl aduce teoria stării de tranziție este că tratează starea de tranziție ca pe o specie moleculară, diferită de celelalte specii moleculare prin conținutul ei mai mare de energie. Admite de asemenea că această specie este în echilibru cu starea inițială:

$$A + B - C \underset{K^{\neq}}{\overset{k \text{ lent}}{\rightleftharpoons}} A \ldots B \ldots C \xrightarrow{\text{rapid}} A - B + C$$

stare de tranziție.

Ținînd seama de cele discutate în secțiunea precedentă, viteza globală va fi determinată de viteza celei mai lente etape, adică formarea complexului activat (k). Această etapă fiind reversibilă, putem aplica relațiile statisticii și termodinamicii chimice la procesele de echilibru.

Constanta de echilibru, $K^{\neq}$, pentru formarea complexului activat este legată de constanta de viteză prin relația:

$$k = \frac{kT}{h} K^{\neq}, \tag{22}$$

în care k este constanta lui Boltzmann, h — constanta lui Planck, iar T — temperatura absolută.

Pe de altă parte, conform relației (13), constanta de echilibru $K^{\neq}$ poate fi dată de expresia:

$$K^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}, \tag{23}$$

în care $\Delta G^{\neq}$ este energia liberă de activare.

Înlocuind în ecuația (22), constanta de echilibru, $K^{\neq}$ se obține:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}, \tag{24}$$

în care $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ reprezintă entalpia, respectiv entropia de activare.

Compararea relației (24) cu (20) ne arată că entalpia de activare este legată de energia de activare prin relația:

$$\Delta H^{\neq} = E - RT \tag{25}$$

iar entropia de activare, de factorul de frecvență prin relația:

$$\Delta S^{\neq} = 2{,}303 \cdot R \cdot \lg \frac{A}{T} - 2{,}303 \lg \frac{k}{h} \tag{26a}$$

Introducînd valorile constantelor universale în relația (26 a), aceasta devine:

$$\Delta S^{\neq} = 4{,}567 \lg \frac{A}{T} - 49{,}203 \tag{26b}$$

Dacă într-o diagramă de tipul celei din fig. II.3 se face o secțiune de-a lungul căii pe care o adoptă sistemul (calea *b*) se obține o diagramă de energie potențială funcție de coordonatele de reacție (fig. II.4). În această diagramă starea de tranziție co-

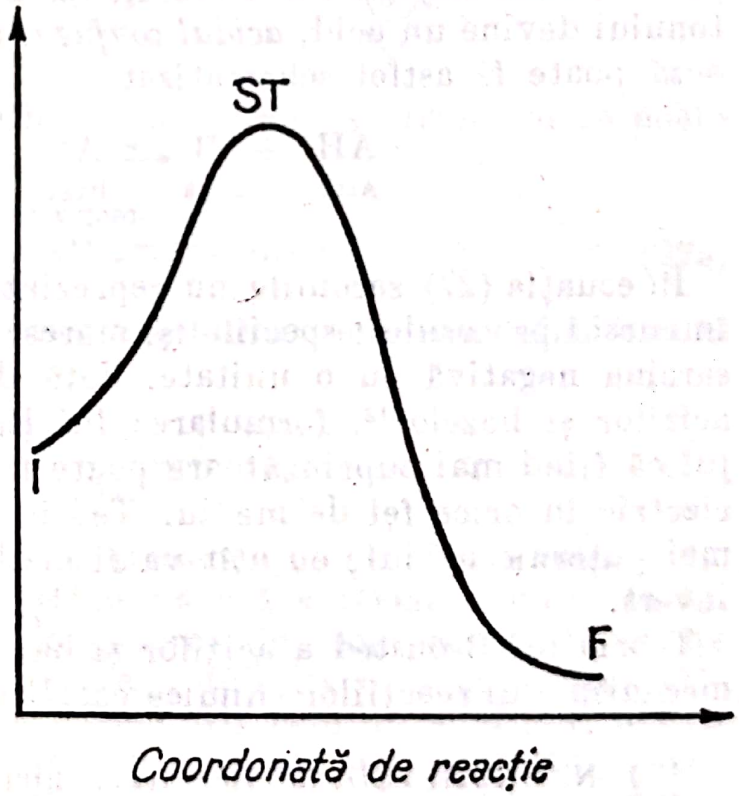


FIG. II.4
Variația energiei potențiale a unui sistem în cursul unei reacții chimice.

Scanned with OKEN Scanner

respunde unui maxim de energie pe care trebuie să-l posede moleculele inițiale pentru a putea reacționa.

Viteza de reacție, după cum arată relația (24), depinde de mărimea entalpiei de activare, și anume cu cît aceasta va fi mai mică cu atît viteza va fi mai mare, ceea ce este evident din fig. II.4. Viteza de reacție depinde însă și de factorul entropic. Cu cît acesta este mai mare, cu atît viteza de reacție este mai mare.

3. ACIZI ȘI BAZE

3.1. DEFINIȚIE

Conform teoriei lui Brönsted[11], un *acid* este o specie chimică capabilă să cedeze un proton, iar o *bază* este o specie chimică capabilă să accepte un proton. Potrivit acestei definiții, un acid cedînd un proton unei baze se transformă într-un acceptor de proton, *baza conjugată* a acidului, iar baza după acceptarea protonului devine un acid, *acidul conjugat* al bazei. Echilibrul *acid-bază* poate fi astfel schematizat:

$$\underset{\text{Acid}}{AH} + \underset{\text{Bază}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{Bază conjugată}}{A^-} + \underset{\text{Acid conjugat}}{BH^+} \qquad (27)$$

În ecuația (27) sarcinile nu reprezintă altceva decît faptul că, în cursul procesului, speciile își măresc, respectiv își micșorează sarcina negativă cu o unitate. Față de definițiile clasice ale acizilor și bazelor[12], formularea lui Brönsted prezintă avantajul că fiind mai cuprinzătoare poate fi extinsă la specii neutre electric în orice fel de mediu. Teoria prevede că, cu cît va fi mai puternic acidul, cu atît va fi mai slabă baza conjugată și invers.

Teoria lui Brönsted a acizilor și bazelor a permis înțelegerea mecanismului reacțiilor chimice catalizate de acizi și baze. Po-

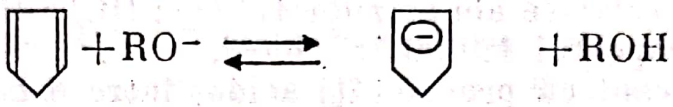
[11] J. N. BRÖNSTED, în „Rec. trav. chim.", Pays-Bas, *42*, 718 (1923).
[12] Pentru istoric și detalii în plus la acest capitol, vezi de ex. R. P. BELL, *The proton in chemistry*, Methuen Co. Ltd., London, 1959.

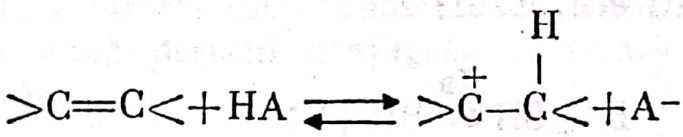
Scanned with OKEN Scanner

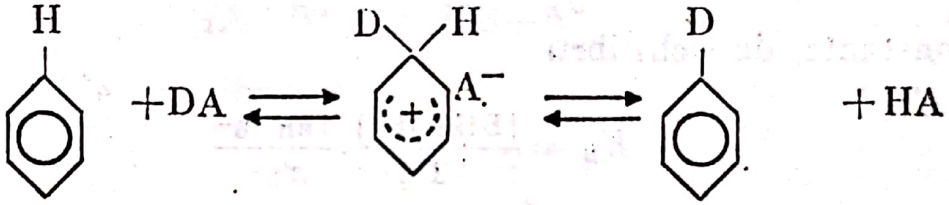
trivit acestei teorii, orice reacție în care are loc un transfer de proton trebuie considerată ca fiind o reacție de echilibru acid-bază, de exemplu:

$$CH_3-CO-CH_2-COOR+RO^- \rightleftharpoons CH_3C\ddot{O}CHCOOR]^-+ROH$$

$$CH_3NO_2+HO^- \rightleftharpoons {}^-\ddot{C}H_2NO_2+HOH$$







Într-un dizolvant (SH) bazic, între acid și dizolvant se poate stabili un echilibru:

$$AH+SH \overset{K_A}{\rightleftharpoons} A^-+SH_2^+ \qquad (27a)$$

Aplicînd legea maselor acestui echilibru se poate defini o constantă de aciditate, K_A:

$$K_A = \frac{[A^-]\,[SH_2^+]}{[AH]} \cdot \frac{\gamma_{A^-}\gamma_{SH_2^+}}{\gamma_{AH}}, \qquad (28)$$

în care γ_{A^-}, $\gamma_{SH_2^+}$, γ_{AH} sînt coeficienții de activitate respectivi.

Constanta de aciditate este o măsură a tăriei acidului în dizolvantul respectiv, SH. În general, în locul constantelor de aciditate se folosesc valorile pK_A, definite în mod similar pH-ului, $pK_A=-\lg K_A$. Dacă acidul AH este un acid mai puternic decît *ionul de lioniu* (acidul conjugat corespunzător dizolvantului), urmează că și baza sa conjugată, A^-, va fi o bază mai slabă decît dizolvantul SH, iar echilibrul (27a) va fi practic

complet deplasat spre dreapta. Rezultă de aici că într-un anumit mediu nu poate exista un acid mai puternic decît *ionul de lioniu*. Dizolvantul plafonează în felul acesta acizii tari. În soluţii apoase, acidul cel mai puternic este *ionul de hidroniu*, H_3O^+. Prin utilizarea unui dizolvant mai puţin bazic, există posibilitatea diferenţierii tăriei acizilor, prin deplasarea echilibrului (27a) spre stînga. Astfel, în apă, acizii azotic, clorhidric, bromhidric, sulfuric şi percloric au aparent aceeaşi tărie, fiind practic complet disociaţi. În acid acetic, o bază mai slabă decît apa, aciditățile relative ale acizilor HNO_3 : HCl : HBr : H_2SO_4: $HClO_4$ sînt în raportul 1:9:30:160:400[13].

Într-un dizolvant cu proprietăţi acide, între o bază şi dizolvant se poate stabili echilibrul:

$$B^- + SH \overset{K_B}{\rightleftharpoons} BH + S^- \qquad (29)$$

Constanta de echilibru

$$K_B = \frac{[BH]\,[S^-]}{[B^-]} \cdot \frac{\gamma_{BH}\,\gamma_{S^-}}{\gamma_{B^-}} \qquad (30)$$

se numeşte constantă de bazicitate şi măsoară tăria bazei respective în dizolvantul SH. Şi în acest caz, dizolvantul va exercita un efect de nivelare a tăriei bazelor tari, cea mai puternică bază care poate exista într-un dizolvant acid fiind *ionul de liat* (baza conjugată a dizolvantului). În apă, baza cea mai puternică este ionul hidroxil, HO^-.

3.2. MĂSURAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE, RESPECTIV BAZICITATE

În determinarea constantelor de aciditate, respectiv bazicitate se pot aplica în mare două metode[12].

Una dintre acestea constă în determinarea concentraţiilor perechilor conjugate acid-bază care apar în echilibrele de tip (27a) sau (29) în soluţii diluate şi calcularea constantelor respective

[13] R. P. BELL, *Acids and Bases*, Methuen Co Ltd., London, 1956, p. 33.

Scanned with OKEN Scanner

neglijîndu-se activităţile. Dacă speciile sînt ionice, concentraţiile pot fi stabilite prin măsurarea conductibilităţii soluţiilor sau prin metoda electrometrică[12]. Rezultate precise se pot obţine prin metoda spectrometrică în cazul în care cele două specii conjugate au spectre diferite, de exemplu indicatorii. Metoda este limitată la acizii a căror pK nu este mai mare de 20. În aceste determinări se foloseşte drept dizolvant cel mai adesea apa, alcoolii sau amestecuri de apă cu diverşi dizolvanţi ca sulfolanul[14], dimetilsulfoxidul[15] etc.

Cealaltă metodă[16,17] constă în tratarea unui acid, într-un dizolvant potrivit, cu baza conjugată a altui acid a cărui constantă de aciditate este cunoscută şi măsurarea concentraţiilor din cele două perechi conjugate acid-bază rezultate conform echilibrului:

$$HA + B^- \rightleftarrows HB + A^- \qquad (31)$$

Constanta de echilibru

$$K = \frac{[HB]\,[A^-]}{[B^-]\,[HA]} \qquad (32)$$

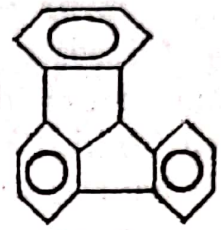
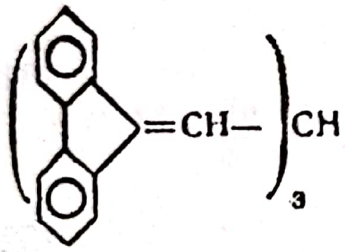
este astfel o măsură a diferenţei între constantele de aciditate ale celor doi acizi. De aici poate fi determinată apoi valoarea constantei de aciditate necunoscută. Metoda presupune invariabilitatea constantelor de aciditate cu mediul (dizolvantul) şi proporţionalitatea coeficienţilor de activitate corespunzători celor două sisteme. Folosind drept acid de referinţă 9-fenilfluorenul, al cărui pK_A nu depinde de dizolvantul folosit [16,17], Streitwieser şi col.[18] au reuşit să determine astfel valorile pK_A ale unui mare număr de hidrocarburi (vezi tabelul II.2).

[14] C. H. LANGFORD, R. L. BURWELL, în „J. Amer. Chem. Soc." *82*, 1503 (1960).
[15] K. BOWDEN, R. STEWART, în „Tetrahedron", *21*, 261 (1965).
[16] J. B. CONANT, G. W. WHELAND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *54*, 1212 (1932).
[17] W. K. Mc EWEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *58*, 1124 (1936).
[18] A. STREITWIESER Jr., J. H. HAMMONS, E. CIUFFARIN, J. I. BRAUMAN, „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 59 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL II. 2

Valorile pK_A, ale unor compuşi organici[19]

Compus organic	pK_A	Compus organic	pK_A
$CH(CN)_3$	—5	 (Fluoraden)	11
$CH(NO_2)_3$	~0		
$CH(SO_2CH_3)_3$	~0		
$CH_2(NO_2)_2$	4		
Acizi carboxilici	5		14—15
$CH(COCH_3)_3$	6	$CH_3—OH$	16
	6,2	$CH_3—CH_2—OH$	18
		9-fenilfluoren	18,5
		Inden	20
$CH_3—CH_2—NO_2$	8,5	Fluoren	22,8
$CH_3—NO_2$	11	$CH_3—CN$	25
		$Ph_3\ CH$	25
		$Ph_2\ CH_2$	33,1

3.3. FUNCŢII DE ACIDITATE

În studiul reacţiilor catalizate de acizi sau baze este important de definit aciditatea, respectiv bazicitatea mediului. În soluţii apoase diluate aceasta se reduce la a defini concentraţia ionilor de hidroniu, H_3O^+ (scara *p*H-ului). Se cunosc însă multe reacţii decurgînd în soluţii concentrate de acizi, în care vitezele de reacţie nu variază proporţional cu concentraţia acidului din sistem. O creştere nesemnificativă a concentraţiei acidului poate provoca o creştere considerabilă a vitezei. În studiul acestor

[19] A. STREITWIESER, Jr., J. H. HAMMONS, *Progress in Physical Organic Chemistry*, vol. 3, Interscience Publishers, 1965, p. 41.

reacţii este necesară definirea unei alte scări de aciditate. O asemenea scară a fost propusă de Hammett[20,21] pentru medii cu constantă dielectrică peste 50.

Noua scară de aciditate este definită prin utilizarea unor sisteme de indicatori slab bazici de tipul nitroanilinelor şi azoderivaţilor. Constanta indicatorului (I) se defineşte considerînd echilibrul:

$$IH^+ \rightleftharpoons I + H^+ \tag{33}$$

în care se face abstracţie de faptul că protonul este legat de dizolvant:

$$K_{IH^+} = \frac{[I]\,[H^+]}{[IH^+]} \cdot \frac{\gamma_I\,\gamma_{H^+}}{\gamma_{IH^+}} = \frac{[I]}{[IH^+]}\, a_{H^+}\, \frac{\gamma_I}{\gamma_{IH^+}}. \tag{34}$$

Dacă indicatorul este suficient de bazic atunci raportul $\frac{[I]}{[IH^+]}$ se poate determina direct în soluţii diluate şi din acesta să se calculeze constanta indicatorului, prin neglijarea coeficienţilor de activitate. Cu creşterea concentraţiei acidului, nu mai poate fi folosit acelaşi indicator deoarece concentraţia bazei libere (I) devine prea mică pentru a fi măsurată. Sîntem astfel obligaţi ca o dată cu creşterea acidităţii să folosim baze din ce în ce mai slabe. La acestea însă determinarea directă a lui pK_{IH^+} nu mai este posibilă, deoarece coeficienţii de activitate nu mai pot fi neglijaţi. Cunoscînd însă valoarea $pK_{I_1H^+}$ a unui indicator I_1, se poate determina $pK_{I_2H^+}$ a unui indicator I_2 corespunzător bazei mai slabe din ecuaţia:

$$pK_{I_1H^+} - pK_{I_2H^+} = \lg \frac{[I_1H^+]}{[I_1]} - \lg \frac{[I_2H^+]}{[I_2]} \tag{35}$$

cu condiţia ca rapoartele coeficienţilor de activitate a celor două specii conjugate (γ_{IH^+}/γ_I) să fie practic egale. Această aproximare pare a fi justificată deoarece indicatorul bazic diferă de acidul său conjugat numai printr-un proton. Dacă admitem

[20] a) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1940, p. 267; b) M. A. PAUL, F. A. LONG, în „Chem. Rev.", *57*, 1 (1957).

[21] Un sumar recent: E. M. ARNETT, „*Progress in Physical Chemistry*", vol. 1, Interscience Publishers, 1963, p. 223.

aceasta, atunci relația (34) poate fi scrisă într-o formă diferită:

$$K_{IH^+} = \frac{[I]}{[IH^+]} h_0,$$

în care

$$h_0 = a_{H^+} \frac{\gamma_I}{\gamma_{IH^+}} = K_{IH^+} \frac{[IH^+]}{[I]}. \qquad (36)$$

Mărimea h_0 se numește funcție de aciditate și este independentă de natura indicatorului. Valoarea ei poate fi ușor determinată prin măsurarea spectrofotometrică a raportului dintre cele două forme conjugate ale indicatorilor, ale căror valori pK_{IH^+} sînt cunoscute. Este comod ca în locul lui h_0 să se folosească mărimea H_0, definită astfel:

$$H_0 = -\lg h_0 = -\lg a_{H^+} + \lg \frac{\gamma_{IH^+}}{\gamma_I} \qquad (37)$$

Se vede că în soluții diluate valoarea lui H_0 coincide cu valoarea pH-ului. La concentrații mari această valoare crește însă mai rapid decît pH-ul (vezi tabelul II.3). Mărimea H_0 măsoară abilitatea mediului de a ceda un proton unui substrat neutru.

Sînt cunoscute numeroase aplicații ale funcției H_0 în studiul mecanismelor de reacție[22]. Unele dintre acestea vor fi discutate în secțiunea următoare.

TABELUL II. 3

Valorile H_0 ale diverselor amestecuri de H_2SO_4 — apă

Conc. H_2SO_4 %	H_0	Conc. H_2SO_4 %	H_0	Conc. H_2SO_4 %	H_0
5	+0,24	40	−2,28	80	−6,82
10	−0,16	50	−3,23	90	−8,17
20	−0,89	60	−4,32	95	−8,74
30	−1,54	70	−5,54	100	−10,60

[22] F. A. LONG, M. A. PAUL, în „Chem. Rev.", *57*, 935 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

În dizolvanţi neutri, donori de protoni, conţinînd o bază negativă (A^-), se poate defini în mod similar o funcţie H_-:

$$H_- = -\lg a_{H^+} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} = pK_{A^-} + \lg \frac{[A^-]}{[AH]} \qquad (38)$$

în care, admitem, ca şi în cazul precedent, că rapoartele γ_{A^-}/γ_{AH} nu variază cu natura indicatorului. Deşi se cunosc aplicaţii ale funcţiei H_-[20b,23,24] acestea au fost mult mai puţin studiate decît funcţia de aciditate H_0. Funcţia H_- reprezintă abilitatea mediului de a accepta un proton de la un acid neutru.

3.4. REACŢII CATALIZATE DE ACIZI ŞI BAZE

Se obişnuieşte să se spună că dacă o specie chimică C, chiar în concentraţii foarte mici, accelerează un proces chimic fără a se consuma în reacţie, C este un catalizator al reacţiei. Catalizatorul, deşi nu apare în ecuaţia stoechiometrică, ia parte efectivă la reacţie, acţionînd asupra constantelor de viteză. Dacă reacţia catalizată este o reacţie reversibilă, catalizatorul nu modifică constanta de echilibru şi deci nici compoziţia amestecului de echilibru; el măreşte numai viteza cu care se atinge echilibru.

Să considerăm reacţia:

$$A \xrightarrow{k} B, \qquad (39)$$

în care viteza de reacţie în absenţa catalizatorului este determinată de constanta de viteză k. Dacă se introduce însă o specie (catalizator) capabilă să formeze cu A un intermediar reactiv, I, printr-o reacţie mai rapidă decît transformarea directă a lui A în B şi care să se poată descompune foarte rapid în B,

[23] R. STEWART, J. P. O'DONNELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 494 (1962); R. STEWART, J. P. O'DONNELL, J. D. GRAM, B. RICKBORN, în „Tetrahedron", *18*, 917 (1964).
[24] E.C.STEINER, J.M.GILBERT, în „J. Amer.Chem.Soc.", *87*, 382 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

atunci viteza de reacție va fi determinată de constanta k_c a formării intermediarului:

$$A + nC \xrightarrow{k_c} I \qquad (40)$$

$$I \longrightarrow B + nC$$

$$\text{viteză} = k_c\,[A]\,[C]^n = k_c'[A]. \qquad (41)$$

Constanta de viteză k_c se numește constantă catalitică. Determinarea acestei constante precum și a ordinului de reacție în raport cu catalizatorul se face de obicei prin reprezentarea logaritmului constantelor de viteză observate (k_c') în funcție de logaritmul concentrației catalizatorului. Panta dreptei rezultate va da ordinul de reacție în raport cu C, întretăierea dreptei cu ordonata va da valoarea lui k_c.

În reacțiile catalizate de acizi și baze, intermediarii de reacție se formează prin echilibre acid-bază de tipul celor discutate anterior. Ar urma ca într-o reacție catalizată de acid, ecuația de viteză (41) să capete forma:

$$-\frac{dS}{dt} = k_{H^+}\,[S]\,[H^+]\,\frac{\gamma_S\gamma_{H^+}}{\gamma^{\neq}}, \qquad (43)$$

în care S este substratul, iar $\gamma^{\neq}$ este coeficientul de activitate al stării de tranziție.

Relația (42) nu poate fi verificată, deoarece nu se pot determina coeficienții de activitate ai stărilor de tranziție. În soluții diluate, în care coeficienții de activitate tind spre unitate, ar trebui să se obțină concordanțe cu ecuația (42). Faptul că asemenea concordanțe nu au fost observate decît în foarte puține cazuri* a dus la descoperirea *catalizei generale prin acizi și baze*, adică la recunoașterea faptului că toate speciile capabile să cedeze sau să accepte protoni, prezente în mediul de reacție, pot acționa catalitic. Ecuația de viteză a unei asemenea reacții, într-un mediu tamponat AcOH-AcO^- în soluție apoasă, este astfel formulată:

$$-\frac{dS}{dt} = \{k_0 + k_{H_3O^+}\,[H_3O^+] + k_{HO^-}\,[HO^-] + k_{AcOH}\,[AcOH] + k_{AcO^-}[AcO^-]\}\,[S]. \qquad (43)$$

* Vezi o discuție amplă în citat[23], cap. IX.

În cazurile în care $k_{H_3O^+}$ este mult mai mare decît toate celelalte constante, ecuaţia (43) devine:

$$-\frac{dS}{dt} = k_{H_3O^+}[H_3O^+]\ [S] \qquad (43a)$$

şi corespunde unei *catalize specifice* prin ion hidroniu.

Dacă constantele de viteză corespunzătoare speciilor acide întrec cu mult constantele de viteză a speciilor bazice vom avea *cataliză generală prin acizi*, de exemplu:

$$-\frac{dS}{dt} = (k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{AH}\ [AH] + k_{A'H}\ [A'H])\ [S] \qquad (43b)$$

În mod similar putem defini *cataliza generală prin baze*, *cataliza specifică prin ion hidroxil* HO^- etc.

O reacţie catalizată de acizi poate depinde fie de concentraţia ionilor de hidrogen, fie de funcţia de aciditate h_0. Să considerăm un proces catalitic:

$$S + H^+ \underset{}{\overset{K_{SH^+}}{\rightleftharpoons}} SH^+ \qquad (44a)$$

$$SH^+ + Y \xrightarrow[\text{lent}]{k} \text{produşi} + H^+ \qquad (44b)$$

Viteza formării produşilor va fi:

$$\frac{d\text{Prod.}}{dt} = k\ [SH^+]\ [Y]\ \frac{\gamma_{SH^+}\gamma_Y}{\gamma^{\neq}} \qquad (45)$$

sau ţinînd seama de echilibrul (44a):

$$\text{viteza} = \frac{k}{K_{SH^+}}[S]\ [H^+]\ [Y]\ \frac{\gamma_S\gamma_Y\gamma_{H^+}}{\gamma^{\neq}}.$$

Logaritmul constantei de viteză observate va fi:

$$\lg k_{obs} = \lg[H^+]\ [Y] + \lg\frac{\gamma_S\gamma_Y\gamma_{H^+}}{\gamma^{\neq}} + \lg\frac{k}{K_{SH^+}}.$$

În soluţii diluate, daca Y este chiar dizolvantul, ecuaţia de mai sus se poate simplifica, reducîndu-se la:

$$\lg k_{obs} = \lg\ [H^+] + \text{const.} \qquad (46)$$

adică reprezentarea logaritmului constantei de viteză observate în funcţie de logaritmul concentraţiei ionilor de hidrogen dă o

Scanned with OKEN Scanner

dreaptă cu panta egală cu unitatea. Nu toate reacţiile catalizate specific de ionul de hidroniu prezintă o asemenea dependenţă. În cazurile în care produşii de reacţie nu rezultă direct din specia protonată SH^+, adică:

$$S + H^+ \overset{K_{SH^+}}{\rightleftharpoons} SH^+ \tag{47a}$$

$$SH^+ \xrightarrow[k]{\text{lent}} I^+ \tag{47b}$$

$$I^+ + Y \xrightarrow{\text{rapid}} \text{produşi} \tag{47c}$$

ecuaţia de viteză devine:

$$\frac{d\text{Prod.}}{dt} = k\,[SH^+]\,\frac{\gamma_{SH^+}}{\gamma^{\neq}} \tag{48}$$

Ţinînd seama de echilibrul (47a) rezultă:

$$\text{viteza} = \frac{k}{K_{SH^+}}\,[S]\,\frac{\gamma_S}{\gamma^{\neq}}\,a_{H^+} = \frac{k}{K_{SH^+}}\,[S]\,h_0 \tag{49}$$

de unde, prin logaritmarea constantei observate, se obţine:

$$\lg k_{obs} = -H_0 + \text{constantă}, \tag{50}$$

adică logaritmul constantei observate variază liniar cu funcţia de aciditate, H_0, panta dreptei obţinute fiind egală cu -1. Se cunosc numeroase exemple de asemenea corelări[22]. După cum rezultă din cele două mecanisme (47) şi (44), o corelare cu funcţia de aciditate H_0 arată că în starea de tranziţie a etapei determinante de viteză nu intervine decît un singur proton, în timp ce o corelare liniară cu concentraţia ionilor de hidrogen pe lîngă proton implică şi o moleculă din Y (dizolvant).

3.5. ACIZI LEWIS. ACIZI DURI ŞI MOI

După propunerea lui Lewis[25a], un acid este o specie capabilă să accepte doi electroni de la o bază donoare de electroni. Un echilibru acid-bază, conform acestei definiţii, va fi reprezentat astfel:

$$A + :B \overset{K}{\rightleftharpoons} A:B \tag{51}$$

[25] a) G. N. LEWIS, *Valency and the Structure of Atoms and Molecules*, New York, 1923, cf. citat[23].

Ca exemplu pot servi următoarele reacţii:

$$H^+ + :NH_3 \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_4$$

$$F_3B + :NH_3 \rightleftharpoons F_3BNR_3$$

$$AlCl_3 + :X{-}R \rightleftharpoons R^+ X{-}AlCl_3^- \text{ etc.}$$

După cum se vede din exemplele de mai sus, o bază Lewis se încadrează în definiţia dată de Brönsted. Noţiunea de acid definită de Lewis este însă mult mai largă. Ţinînd seama de relaţiile liniare de energie liberă (vezi secţiunea 5 din acest capitol) constanta de echilibru a reacţiei (51) ar putea fi exprimată sub forma:

$$\lg K = S_A S_B, \tag{52}$$

în care S_A este o măsură a tăriei acidului Lewis A, ar S_B o măsură a tăriei bazei B. Cunoaşterea parametrilor S_A şi S_B pentru o serie de acizi şi baze ne-ar permite deci să precizăm stabilirea aducţilor acid-bază Lewis de tip A—B. Întrucît o asemenea relaţie nu este verificată decît în foarte puţine cazuri s-a propus o ecuaţie de patru parametri:

$$\lg K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B, \tag{53}$$

în care σ_A, σ_B caracterizează „*duritatea*" celor două specii A şi B. Caracterul *dur*, respectiv *moale* al unui acid sau al unei baze se defineşte prin echilibrul:

$$BH^+ + CH_3Hg(H_2O)^+ \rightleftharpoons CH_3HgB^+ + H_3O^+. \tag{54}$$

Prin definiţie, o *bază dură* are afinitate pentru proton (echilibrul (54) deplasat spre stînga) iar o *bază moale* are afinitate pentru acidul Lewis CH_3Hg^+ (echilibrul (54) deplasat spre dreapta). Aceste idei au dus la generalizarea că *o bază dură preferă să se combine cu un acid dur* iar *o bază moale cu un acid moale*[25b].

Cîteva exemple de baze şi acizi, clasificate în duri sau moi, sînt arătate în tabelul II.4.

După cum rezultă din tabel, acizii Lewis duri sînt ioni pozitivi sau molecule neutre care nu conţin electroni neparticipanţi în stratul exterior de valenţă, au volum mic şi polarizabilitate mică. Acizii moi au volum mare, posedă electroni neparticipanţi în stratul de valenţă exterior şi au polarizabilitate mare. Caracteristici similare prezintă şi bazele. Desigur că între cele două clase există un domeniu de graniţă în care caracterul dur sau moale nu este exact definit. Astfel, dintre bazele limită se menţionează $C_6H_5NH_2$, Br^-, N_3^- etc., iar dintre acizi Lewis limită: SO_2^+, NO, R_3C^+ etc.

[25] b) P. G. PEARSON, în „J. Chem. Educ.", *45*, 581, 683 (1968).

TABELUL II. 4

Clasificarea acizilor și bazelor[25b].

Duri	*Acizi Lewis*	Moi
H^+, Li^+, Na^+, K^+		Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+
Be^{++}, Mg^{++}		Pd^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}
Al^{3+}, Si^{4+}		CH_3Hg^+
$BeMe_2$, BF_3, $B(OR)_2$		BH_3
$Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3		RS^+, RSe^+
RSO_2^+ , SO_3		I^+, Br^+, HO^+, RO^+
RCO^+, CO_2		I_2, Br_2
HX (molecule care dau legături de hidrogen)		Tetracianetilenă CH_2 (carbene)
	Baze	
H_2O, HO , F^-		R_2S, RSH, RS^-
CH_3COO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}		I^-, SCN^-
Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^-		R_3P, R_3As, $(RO)_3P$
ROH, RO^-, R_2O		C_2H_2, C_6H_6
NH_3, R_3N		H^-, R^-

4. CONTROL TERMODINAMIC ȘI CONTROL CINETIC

În multe reacții care pot decurge reversibil, natura produșilor de reacție depinde de condițiile de lucru folosite. Să ne imaginăm reacția generală (55) prin care un compus oarecare, A, poate forma reversibil doi produși de reacție, B și C:

$$B \underset{k_1}{\overset{k_{-1}, K_1}{\rightleftharpoons}} A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2, K_2}{\rightleftharpoons}} C. \qquad (55)$$

Raportul produșilor formați va fi dat de relația:

$$\frac{dB}{dC} = \frac{k_1[A] - k_{-1}[B]}{k_2[A] - k_{-2}[C]} \qquad (56a)$$

Dacă constantele de viteză ale reacțiilor indirecte, k_{-1} și k_{-2}, sînt mici în raport cu k_1 și k_2, iar sistemul nu are timp să ajungă la echilibru, relația (56a) se reduce la:

$$\frac{dB}{dC} = \frac{k_1}{k_2} \text{ sau } \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}. \qquad (56b)$$

Această expresie arată că produșii de reacție sînt controlați numai de raportul constantelor e viteză ale reacțiilor directe. O astfel de reacție se spune că este *sub control cinetic*. Dacă printr-un procedeu oarecare (de ex. ridicarea temperaturii, folosirea catalizatorilor etc.) mărim vitezele tuturor reacțiilor, iar sistemul are timp să ajungă la echilibru, raportul dintre B și C va depinde de constanta de echilibru globală, K:

$$\frac{[B]}{[C]} = K_1 K_2 = K. \qquad (56c)$$

În acesz caz se spune că *reacția este controlată termodinamic*.

În reacția generală (55), A reprezintă fie o moleculă stabilă (substrat) capabilă să se transforme în cei doi produși de reacție B și C, fie un intermediar reactiv în transformarea lui B în C. Schimbarea tipului de control în reacțiile în care A este o moleculă stabilă este rezultatul variației temperaturii de lucru, controlul cinetic al produșilor de reacție stabilindu-se de obicei la temperatura de lucru cea mai joasă, în timp ce la temperaturi ridicate reacția este controlată de constanta de echilibru, K. Exemple de astfel de reacții cuprind substituția electrofilă aromatică (A=substratul aromatic; B, C = produșii de monosubstituție), reacția Diels-Alder (A = dienă; B, C = aducții stereoizomeri *endo* și *exo*) etc.

În reacțiile în care A corespunde unui intermediar reactiv de reacție (ion de carboniu, carbonion) natura produșilor de reacție este în special influențată de natura reactantului și mai puțin de temperatura de lucru[26]. Controlul termodinamic este

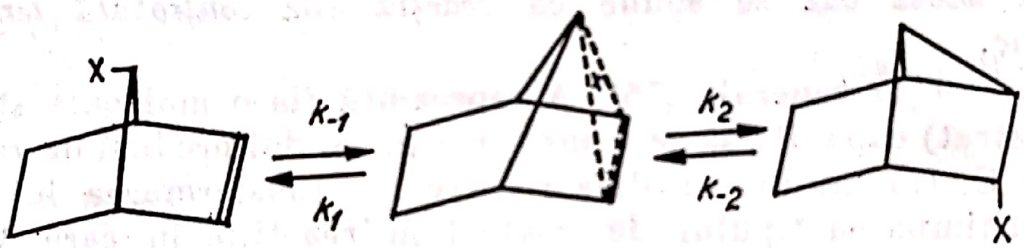
[26] S. HÜNIG, în „Angew. Chem," *76*, 400 (1964); R. GOMPPER, în „Angew. Chem." *76*, 412 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

determinat și în acest caz de mărimea constantei de echilibru globale, K. Este util ca această constantă să fie exprimată ca un produs a doi termeni, P și R[27]:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}\frac{k_{-2}}{k_2} = \frac{k_1}{k_2}\frac{k_{-2}}{k_{-1}} = PR. \qquad (57)$$

Primul termen, $P = k_1/k_2$, denumit factor de partiție, reprezintă raportul constantelor de viteză a reacțiilor prin care A dispare din sistem. Cel de-al doilea termen, $R = k_{-2}/k_{-1}$, denumit factor de reactivitate arată de cîte ori C este mai reactiv decît B în generarea intermediarului A. Relația (57) ne permite să înțelegem cum poate fi influențată natura produșilor de reacție prin schimbarea reactantului și uneori chiar prin simpla variere a concentrației acestuia. Să considerăm metanoliza tosilatului de 7-norbornenil (I-OTs), solvoliză care poate duce la doi produși de reacție, eterul netranspus, I-OCH_3, și un eter triciclic, III-OCH_3. Reacția are drept intermediar ionul de carboniu II.



I—OTs (X=OTs)
I—OCH_3(X=OCH_3) II III—OCH_3 (X=OCH_3)

În metanol pur pe parcursul reacției rezultă un acid puternic, acidul *p*-toluensulfonic, care protonînd eterii formați inițial permite echilibrarea acestora prin generarea aceluiași intermediar II. În aceste condiții rezultă eterul I-OCH_3 care este produsul de control termodinamic. În mediu tamponat, acidul *p*-toluensulfonic fiind neutralizat pe măsură ce se formează, rezultă un amestec de eteri în raportul I-OCH_3/III-OCH_3 = 300. Dacă reacția se execută în prezență de exces de metoxid de sodiu, deși mecanismul de reacție nu se schimbă (reacția continuă să fie unimoleculară, raportul I-OCH_3/III-OCH_3 scade la cca 1,

[27] a. S. WINSTEIN și E. M. KOSOWER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 4399 (1959): b. D. DIAZ, M. BROOKHART și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3133 (1966).

produsul III-OCH_3 reprezentînd 51,5% din eterii formați. Explicația dezacordului în cele două reacții controlate cinetic trebuie căutată în schimbarea factorului de partiție P ca rezultat al schimbării reactantului cu care reacționează ionul II[27]. În soluție tamponată, reactantul este metanolul, un reactant mai slab decît ionul metoxid și deci cu o selectivitate mai mare. Formarea exclusivă a eterului I-OCH_3, în reacția controlată termodinamic, se explică prin constanta de echilibru mare a reacției de izomerizare III-OCH_3 $\overset{K}{\rightleftharpoons}$ I-OCH_3. Valoarea acestei constante a fost dedusă din valoarea factorului de partiție în mediu tamponat ($P = 300$) și din constantele vitezelor de hidroliză ale celor doi eteri în acetonă apoasă în prezența unui acid tare ($R = 7 \cdot 10^6$). Constanta de echilibru globală este deci $K = 3 \cdot 10^2 \times 7 \cdot 10^6 = 2{,}1 \cdot 10^9$, ceea ce arată că echilibrul este complet deplasat spre eterul I-OCH_3.

5. RELAȚII LINIARE DE ENERGIE LIBERĂ

Corelările constantelor de echilibru sau ale constantelor de viteză cu factori structurali sînt corelări de energie liberă. Cele mai simple și des utilizate corelări de energie liberă sînt ecuații de doi parametri. Se cunosc însă și ecuații de mai mulți parametri. În cele ce urmează se vor discuta cîteva relații de acest fel.

5.1. COMPENSAREA ENTALPIILOR ȘI ENTROPIILOR DE REACȚIE

În multe reacții chimice înrudite, implicînd variații moderate în structura substratului sau în caracteristicile mediului de reacție (dizolvant etc.), se observă că entalpiile și entropiile de activare nu variază independent una de alta. O entropie mare de reacție este asociată cu o entalpie mare de reacție și invers. Uneori, corelarea entalpiilor și entropiilor se apropie de precizia unei corelări liniare. Astfel se verifică o relație liniară de tipul[28,29]

$$\Delta H^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} + \beta \Delta S^{\neq}, \qquad (58)$$

[28] J. E. LEFFLER, în „J. Org. Chem.", *20*, 1202 (1955).
[29] J. E. LEFFLER, în „J. Org. Chem.", *31*, 533 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

în care $\Delta H_0^{\neq}$ este intersecția dreptei pentru $\Delta S^{\neq} = 0$, iar β — panta dreptei și are dimensiunea unei temperaturi.

Introducînd valoarea lui $\Delta H^{\neq}$ din relația de mai sus în relația (8) obținem

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} + (\beta - T)\Delta S^{\neq}. \tag{59}$$

Se vede că în cazul în care $T = \beta$, $\Delta G^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} = \text{const.}$

Urmează că, la această temperatură, reacțiile care satisfac relația (58) vor avea vitezele egale între ele. Din această cauză β se mai numește și temperatură izocinetică, iar relația (58) relație izocinetică.

Verificarea unei relații izocinetice într-o serie de reacții înrudite este o indicație că aceste reacții decurg printr-un mecanism comun. Datorită erorilor experimentale în determinarea lui $\Delta H^{\neq}$ și în special a lui $\Delta S^{\neq}$, interpretările bazate pe aplicarea unei relații izocinetice se fac cu oarecare rezervă. În general, trebuie evitată tragerea de concluzii din măsurători efectuate în jurul temperaturii izocinetice.

Relația izocinetică indică, de asemenea, faptul că nu se poate trage o concluzie sigură în privința schimbării mecanismului de reacție din simpla variație a entalpiei sau entropiei de reacție. Aceste mărimi compensîndu-se reciproc trebuie considerate împreună.

5.2. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA CHIMICĂ ȘI REACTIVITATE

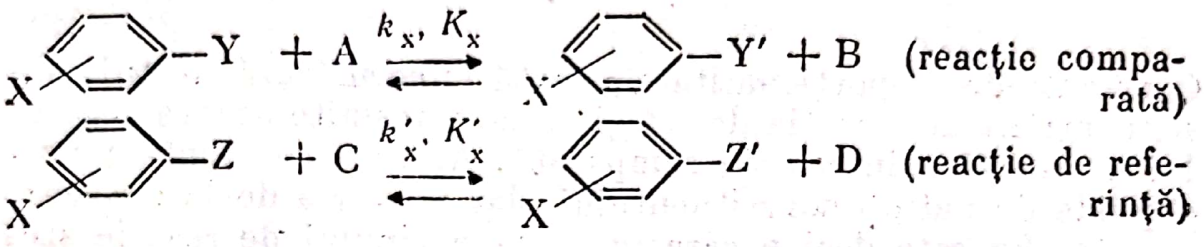
5.2.1. Relația $\rho\sigma$ a lui Hammett

De la începutul aplicării metodei cinetice la studiul reacțiilor organice s-a pus problema stabilirii unor relații între mărimea constantelor de viteză și structura substratului care suferă reacția. O asemenea relație nu a putut fi găsită decît după constatarea corelării constantelor de viteză cu mărimile termodinamice[30] (vezi secțiunea 2 a acestui capitol).

Relația $\rho\sigma$ a lui Hammett[30,31,32,33,34] este prima încercare în acest sens. Hammett a făcut constatarea că în cazul reacțiilor

[30] L. P. HAMMETT, în „J. Chem. Soc. Educ,", 43, 464 (1966).
[31] L. P. HAMMETT, în „Chem. Rev.", *17*, 125 (1935).
[32] L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 96 (1937).
[33] H. H. JAFFÉ, în „Chem. Rev.", *53*, 191 (1953).
[34] D. FĂRCAȘIU, în „Studii și cercetări chim.", *14*, 37 (1966).

avînd loc în catena laterală, Y, a unor derivaţi de benzen substituiţi în *meta* sau *para*, logaritmul constantei de echilibru (sau de viteză) a acestor reacţii variază liniar cu logaritmul constantei de echilibru (sau de viteză) a unei reacţii de referinţă, în care faţă de centrul de reacţie, Z, există substituenţi identici, X, cu cei din reacţia comparată.



Relaţiile cantitative care exprimă această constatare sînt deci de forma:

$$\lg K_X = a + \rho \lg K'_X \text{ sau}$$

$$\lg k_X = a' + \rho \lg k'_X, \qquad (60a)$$

în care indicele X se referă la substituent, a şi a' sînt constante iar ρ reprezintă panta dreptei, care va varia de la o reacţie la alta. Dreapta trece şi prin punctul corespunzător lui X = H, adică

$$\lg K_H = a + \rho \lg K'_H \text{ sau}$$

$$\lg k_H = a' + \rho \lg k'_H. \qquad (60b)$$

Combinînd (60a) cu (60b) se obţine:

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \lg \frac{K'_X}{K'_H} \text{ sau}$$

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \lg \frac{k'_X}{k'_H}. \qquad (61)$$

Relaţiile (61) arată că efectele substituenţilor asupra centrului de reacţie din reacţia de referinţă se transmit proporţional asupra centrului de reacţie din reacţia comparată. Urmează de aici că logaritmul raportului constantelor reacţiei de referinţă poate

constitui o măsură a efectului substituentului. Pentru un substituent dat, X, acest raport este o constantă și se notează σ_X. Relațiile (61) apar astfel sub forma unei ecuații de doi parametri, care este forma obișnuită a ecuației Hammett.

$$\lg \frac{K_X}{K_H} \text{ sau } \lg \frac{k_X}{k_H} = \rho\sigma_X. \qquad (62)$$

Constanta de proporționalitate ρ arată în ce măsură efectul substituentului din reacția de referință se transmite asupra centrului de reacție din reacția comparată. Această constantă nu va depinde de natura substituentului, dar va varia de la o reacție la alta. Ea este deci o caracteristică a tipului de reacție studiat.

Valorile lui σ_X se determină din raportul constantelor reacției de referință, pentru care, evident, $\rho = 1$. Drept reacție de referință s-a luat ionizarea acizilor benzoici *meta* și *para* substituiți, în apă la 25°, ale căror constante de echilibru erau deja determinate cu mare precizie.

În tabelul II. 5 sînt date unele valori σ_X. Se observă că pentru un anumit substituent, X, valorile σ_X diferă pentru cele două poziții, *meta* și *para*. Se constată, de asemenea, că substituenții cu efect atrăgător de electroni au valori σ pozitive; în timp ce substituenții cu efect respingător de electroni au valori σ negative.

Cîteva valori din tabelul II.5 merită a fi discutate. Astfel se observă că pentru grupa OCH_3, σ_X are valoare pozitivă pentru poziția *meta* și negativă pentru *para*. Neconcordanța se explică prin intervenția celor două efecte contrarii, $-I$ și $+E$ ale acestei grupe. În poziția *meta* se manifestă efectul inductiv atrăgător de electroni, în timp ce în poziția *para* se manifestă efectul de conjugare respingător de electroni.

Reprezentarea logaritmilor constantelor de viteză în funcție de valorile σ_X din tabel trebuie să dea o linie dreaptă dacă mecanismul de reacție este constant în tipul de reacție studiat. Panta acestei drepte este constanta ρ. În tabelul II.6 sînt date cîteva valori ρ determinate pentru unele tipuri de reacții. Se observă că ρ poate avea valori negative sau pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL II. 5.

Constante σ_X a)

Substituent (X)	*meta* σ_m	*para* σ_p	Substituent (X)	*meta* σ_m	*para* σ_p
CH_3-	—0,069	—0,170	—O−	—0,708	—1,00
$CH_3—CH_2-$	—0,07	—0,151	—OH	+0,121	—0,37
$(CH_3)_2CH—$	—0,068	—0,151	$—OCH_3$	+0,115	—0,268
$(CH_3)_3C—$	—0,10	—0,197	—F	+0,337	—0,062
C_6H_5-	+0,06	—0,01	—Cl	+0,373	+0,227
$—COCH_3$	+0,376	+0,502	—Br	+0,391	+0,232
—CN	+0,56	+0,660	—I	+0,352	+0,276
—COO−	—0,1	0,0	$—NO_2$	+0,710	+0,778
—COOH	+0,35	+0,406			
$—COOCH_3$	+0,37	+0,45			
$—CF_3$	+0,43	+0,54			

a) Valori extrase din citat [2c] p. 173.

TABELUL II. 6.

Valori ρ a)

Reacție	Solvent	Temperatură (°C)	ρ
	Reacții reversibile		
$ArCOOH + H_2O$	H_2O	25	1,000
Acizi 2-metilbenzoici + H_2O	50% EtOH	25	1,673
$ArOH + H_2O \rightleftarrows ArO^- + H_3O^+$	H_2O	25	2,113
$ArNH_3^+ + H_2O \rightleftarrows ArNH_2 + H_3O^+$	H_2O	25	2,767
	20% dioxan	25	3,256
	70% dioxan	25	3,567

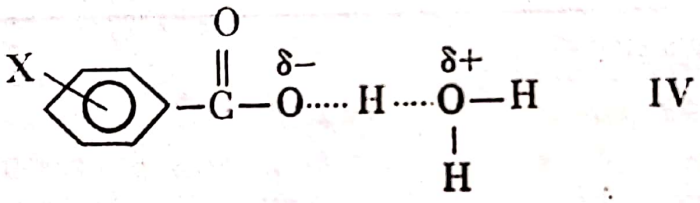
Scanned with OKEN Scanner

continuare (tabelul II. 6.)

Reacție	Solvent	Temperatură (°C)	ρ
	Reacții ireversibile		
$ArCOOH + Ph_2CN_2$	EtOH	30	0,940
$ArCOOMe + H_2O$	60% acetonă	0	2,460
$Ar_2O^- + CH_2 - CH_2$ (epoxid)	98% EtOH	70,4	− 0,947
$ArO^- + EtI$	EtOH	42,5	− 0,994
$ArCOCH_3 + Br_2 \longrightarrow ArCOCH_2Br$	0,5 M HCl în 75% AcOH	25	+ 0,458

a) Valori extrase din citat[2c] p. 178.

O valoare ρ pozitivă este o indicație că centrul de reacție în starea de tranziție este încărcat mai negativ decît în starea inițială, similar ca în reacția de referință (IV)



IV

O valoare ρ negativă arată, dimpotrivă, că în starea de tranziție crește sarcina pozitivă. Relația ρσ este astfel utilă pe de o parte în demonstrarea unui mecanism constant pentru un tip de reacție, iar pe de altă parte permite obținerea de informații asupra naturii stării de tranziție.

Relația ρσ, așa cum s-a arătat mai sus, a fost dedusă empiric. Ulterior, sa încercat să se găsească o interpretare teoretică a acestei relații. Ținînd seama de cele arătate în secțiunea 1 a acestui capitol se vede că relația (62) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\Delta G_X - \Delta G_H = -2{,}303\ RT\ \rho\sigma = \rho\,(\Delta G'_X - \Delta G'_H), \qquad (63)$$

în care indicii au aceleași semnificații ca în relațiile (60—62). Pe de altă parte, ținînd seama de relația (8) rezultă:

$$(\Delta H_X - \Delta H_H) - (\Delta S_X - \Delta S_H)T = -2{,}303\ RT\rho\sigma \qquad (64)$$

Efectul substituentului trebuie să se manifeste asupra energiei potențiale a substratului, înglobată în entalpie. Entropiile respectiv entropiile de activare în cazul utilizării constantelor de viteză) sînt în special influențate de factorii mediului și nu de natura substituentului. Pentru ca relația $\rho\sigma$ să se verifice pentru un tip de reacție ar trebui fie ca variațiile de entropie să fie nule, fie ca ele să varieze similar de la un substituent la altul astfel ca:

$$\Delta S_X - \Delta S_H = 0 \tag{65}$$

Aceasta nu este singura condiție care se impune unei corelări liniare de energie liberă de tipul relației $\rho\sigma$. Din relațiile (12) și (8) deducem că:

$$\frac{d(\ln K)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{66}$$

iar din relația (6)

$$\frac{d\ln K}{dt} = \frac{\Delta E}{RT^2} + \frac{d\ln Q_{fin}/Q_{in}}{dt} \tag{67}$$

Urmează de aici că:

$$\Delta H = \Delta E + RT^2 \frac{d\ln Q_{fin}/Q_{in}}{dt}$$

sau

$$\Delta H_X - \Delta H_H = (\Delta E_X - \Delta E_H) + RT^2\left[\left(\frac{d\ln Q_{fin}/Q_{in}}{dt}\right)_X - \left(\frac{d\ln Q_{fin}/Q_{in}}{dt}\right)_H\right] \tag{68}$$

Termenii formați din funcțiile de partiție cuprind în ei variațiile energiei cinetice, care nu sînt direct influențate de natura substituentului. În caz că se observă o corelare de energie liberă urmează că și acești termeni se anulează. Condițiile enumerate mai sus sînt desigur foarte drastice și este surprinzător totuși că relația Hammett a fost observată într-un număr atît de mare

Scanned with OKEN Scanner

de cazuri[33,34]. Explicația constă în faptul că în cazul unui mecanism de reacție constant factorii entropici și funcțiile de partiție nu variază semnificativ. Acesta este desigur și motivul pentru care derivații *orto* — substituiți, la care entropia de activare variază cu natura substituentului (din motive sterice) nu dau corelări $\rho\sigma$ — Hammett.

Relații similare cu relația $\rho\sigma$ — Hammett au fost stabilite și pentru compuși alifatici[33,34], la care a fost posibil să se defalce din viteza de reacție partea care revine efectelor polare (vezi relația Taft).

Trebuie subliniat încă un fapt deosebit de important, și anume că în cazul corelării vitezelor de reacție, constantele σ_X se referă la efectul substituentului asupra *stării de tranziție*. Prin aceasta valoarea σ_X este direct legată de geometria stării de tranziție. Întrucît geometria stării de tranziție variază de la reacție la reacție, valorile σ_X nu pot fi perfect constante și vor depinde de tipul reacției de referință.

Valorile σ_X din tabelul II.5 au fost determinate pe o anumită reacție de referință (ionizarea acizilor benzoici) în care substituentul acționează în special prin efectul său inductiv. Nu este deci surprinzător că în decursul timpului a fost necesar să se determine valori σ_X bazate pe alte reacții de referință în care cerințele electronice la centrul reacției să fie diferite de cele din ionizarea acizilor benzoici. În general este deci mai corect să vorbim de un spectru de valori σ_X decît de o valoare σ_X particulară[35,36].

5.2.2. Deependența constantei ρ cu temperatura

Datele experimentale arată o variație a constantelor ρ cu temperatura. Acest fapt nu este surprinzător dacă se ține seamă de relațiile (8) și (58). Se poate arăta că:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq}\left(1 - \frac{T}{\beta}\right) + \frac{T}{\beta}\Delta H_0^{\neq}. \qquad (68)$$

Verificarea relației $\rho\sigma$ impune ca variațiile de energie liberă să fie proporționale cu variațiile de entalpie. Relația (68) arată

[35] H. van BELDMAN, P. E. VERKADE[și B. M. WEPSTER, în „Rec. Trav. Chim.", *78*, 815 (1959).
[36] G. THIROT, în „Bull. Soc. chim. France", *1967*, 759.

însă că semnul factorului de proporționalitate $(1-T/\beta)$ depinde de temperatura de lucru. Pentru $T < \beta$, o creștere de entalpie corespunde unei creșteri de energie liberă de activare (deci de viteză), iar pentru $T > \beta$, unei descreșteri a acesteia. Același efect trebuie să se observe și asupra semnului lui ρ. Relația care ne dă variația lui ρ cu temperatura se poate stabili din ecuațiile (59) și (63) care ne duc la:

$$\frac{(\Delta G_X^{\neq} - \Delta G_H^{\neq})_{T_1}}{(\Delta G_X^{\neq} - \Delta G_H^{\neq})_{T_2}} = \frac{(\beta - T_1)\,\Delta\Delta S^{\neq}}{(\beta - T_2)\,\Delta\Delta S^{\neq}} = \frac{RT_1\,\rho_{T_1}\,\sigma_X}{RT_2\,\rho_{T_2}\,\sigma_X},$$

în care $\Delta\Delta S^{\neq} = \Delta S_X^{\neq} - \Delta S_H^{\neq}$.

Cum $\Delta\Delta S^{\neq}$ și σ_X nu depind de temperatură urmează că

$$\frac{T_2}{T_1}\,\frac{\beta - T_1}{\beta - T_2} = \frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}}. \qquad (69)$$

Relația (69) se mai poate scrie și sub forma:

$$\rho_T = \rho_0 \left(1 - \frac{\beta}{T}\right), \qquad (70)$$

în care ρ_0 este constanta de reacție definită la o temperatură standard. Relația (70) arată că pentru $\beta = T$, $\rho = 0$, și deci la această temperatură nu se pot trage concluzii asupra mecanismului de reacție. Relația (70) mai indică, de asemenea, faptul că nu se pot compara decît acele valori ρ pentru care temperaturile de lucru au fost fie mai mari decît temperatura izocinetică, fie mai mici decît aceasta. Numai în acest caz schimbarea semnului lui ρ este legată de o schimbare survenită în distribuția sarcinilor în starea de tranziție. În caz contrar schimbarea semnului lui ρ nu poate avea semnificație asupra mecanismului de reacție.

5.2.3. Relația $\rho^*\sigma^*$ a lui Taft

Constanta de viteză a unei reacții este o mărime complexă care înglobează efectul mediului și efectul structurii asupra centrului de reacție în starea de tranziție. Într-un substrat R-X, în care X este centrul de reacție, iar R este partea structurală variabilă, structura lui R va influența viteza de reacție, suplinind

Scanned with OKEN Scanner

sau sărăcind centrul de reacție în electroni (efect polar) sau împiedicînd accesibilitatea reactanților la centrul de reacție (efect steric). Am putea deci scrie:

$$k = k_M \; k_S \; k_P, \tag{71}$$

în care k este constanta observată, k_M — partea din constantă asupra căreia se manifestă influența mediului, k_S — partea din constantă care reflectă efectele sterice, k_P — partea din constantă care reflectă efectele polare.

Comparînd vitezele de reacție cu viteza unui substrat de referință R_0X, în ipoteza că mediul acționează în același mod asupra stării de tranziție, deducem din relația (71):

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \frac{k_P}{k_{P0}} + \lg \frac{k_S}{k_{S0}}. \tag{72}$$

Raportul k_P/k_{P_0} măsoară efectele polare și, prin analogie cu relația $\rho\sigma$, ecuația (72) poate fi scrisă într-o formă mai generală:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^*\sigma^* + sE_S, \tag{73}$$

în care ρ^* și σ^* au semnificațiile din ecuația Hammett, E_S — o constantă care măsoară efectul steric produs de substituent iar s — o constantă de reacție care măsoară transmiterea efectului steric la centrul de reacție.

Ecuația (73) este o ecuație de patru parametri. În caz că substituenții introduși în substratul de referință sînt suficient de depărtați de centrul de reacție ($s \simeq 0$), ecuația (73) devine o ecuație de doi parametri. Această situație corespunde cazurilor în care se verifică ecuația lui Hammett, substituenții din *meta* și *para* fiind suficient de depărtați de centrul de reacție. În cazul compușilor alifatici sau al derivaților aromatici *orto*-substituiți, logaritmul raportului constantelor de viteză va măsura pe lîngă efectele polare și efectele sterice. Se cunoaște încă de multă vreme[37,38,39,40,41,42] că în reacțiile compușilor alifatici

[37] C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1930*, 1032.
[38] F. P. PRICE și L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *63*, 2387 (1941).
[39] P. M. DUNBAR și L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 3448 (1948).

efectele sterice pot predomina asupra efectelor polare. Dacă însă efectele polare joacă un rol covîrșitor asupra mersului reacției sau dacă aceste efecte pot fi izolate de efectele sterice, este aplicabilă și în cazul compușilor alifatici o ecuație de doi parametri, cunoscută sub numele de ecuația lui Taft[42,43,44]:

$$\lg \frac{k_R}{k_0} = \rho^* \sigma_R^* \qquad (74)$$

Izolarea efectelor polare de efectele sterice poate fi realizată dacă se pot găsi două reacții, A și B, pentru care efectele sterice exercitate asupra centrului de reacție din RX să fie similare. În acest caz obținem din relația (73):

$$\lg \left(\frac{k_R}{k_0}\right)_B - \lg \left(\frac{k_R}{k_0}\right)_A = (\rho_B^* - \rho_A^*)\sigma_R^*, \qquad (75)$$

în care indicii A și B se referă la cele două tipuri de reacții.

După o propunere a lui Ingold[37], Taft[42,43] a folosit pentru determinarea constantei substituentului, σ_R^*, hidroliza esterilor R—COOR′ (R variabil, R′ constant) în mediu bazic (reacția B) și în mediu acid (reacția A). Propunerea este justificată de faptul că intermediarii în aceste reacții sînt de același tip. Prin definiție, în acest caz se consideră $\rho_B^* - \rho_A^* \equiv 1$, iar drept substrat de referință (k_0) se iau esterii acidului acetic ($\sigma_{CH_3} = 0$). Pentru a se obține valori σ_R^* care să se încadreze în scara valorilor σ — Hammett se introduce un factor de corecție (1/2, 48) care reprezintă diferența între valorile ρ determinate pentru hidroliza bazică și acidă o benzoaților de etil *meta* și *para* substituiți:

$$\sigma_R^* = \frac{1}{2{,}48}\left[\lg \left(\frac{k_R}{k_0}\right)_B - \lg \left(\frac{k_R}{k_0}\right)_A\right]. \qquad (76)$$

[40] H.C. BROWN, R.S. FLETCHER și R.B. JOHANESEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 217 (1951).
[41] R. W. TAFT, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 2729 (1952).
[42] R. W. TAFT Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 4231 (1953).
[43] R. W. TAFT Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 3120 (1952).
[44] R. W. TAFT Jr., M. S. NEWMAN *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1956, p. 586.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul II.7 sînt date cîteva valori σ_R^* iar în tabelul II. 8 cîteva valori ale parametrilor E_S din ecuația (73).

TABELUL II. 7

Constante de substituent σ_R^* a) b)

Substituent	σ_R^*	Substituent	σ_R^*
CCl_3—	2,65	H—	0,490
F_2CH—	2,05	C_6H_5—CH=CH—	0,410
Cl_2CH—	1,94	$(C_6H_5)_2CH$—	0,405
$(CH_3)_3\overset{+}{N}$—CH_2—	1,90	C_6H_5—CH_2—	0,215
CH_3CO—	1,65	C_6H_5—CH(—CH_3)—	0,11
C_6H_5—C≡C—	1,35	C_6H_5—CH_2—CH_2—	0,080
NC—CH_2—	1,30	CH_3—	0,000
FCH_2—	1,10	C_2H_5—	—0,100
$ClCH_2$—	1,05	*n*—C_3H_7—	—0,115
$BrCH_2$—	1,00	*i*—C_4H_9—	—0,125
CH_2=CH—	0,653	*n*—C_4H_9—	—0,130
C_6H_5—	0,600	*i*—C_3H_7—	—0,190
		sec—C_4H_9—	—0,210
		t—C_4H_9—	—0,300

a După citat [2c] p. 222.
b σ_R se referă la R din RCOOR

TABELUL II. 8.

Constante sterice de substituent, E_S*, la 25°*[a]

R din RCOOR'	E_S	R din RCOOR'	E_S
H—	1,24	ciclopentil	—0,51
CH_3—	0,00	*i*—butil	—0,93
C_2H_5—	—0,07	cicloheptil	—1,10
n—C_3H_7—	—0,36	C_6H_5—CH(—CH_3)—	—1,19

Scanned with OKEN Scanner

continuare (tabelul II. 8)

R din RCOOR'	E_S	R din RCOOR'	E_S
n—C_4H_9—	—0,39	t—C_4H_9	—1,54
n—C_5H_{11}—	—0,40	$(C_6H_5)_2CH$—	—1,76
n—octil	—0,33	$(C_2H_5)_2CH$—	—1,98
C_6H_5—CH_2—	—0,38	$(C_2H_5)_3C$—	—3,8
C_6H_5—CH_2—CH_2—	—0,38		
i—C_3H_7—	—0,47		

a) După citat, [2c] p. 228

Din valorile prezentate în tabelul II.7 reies două concluzii importante. Întîi, substituenţii atrăgători de electroni au valori σ_R^* pozitive, iar cei respingători de electroni au valori σ_R^* negative. În al doilea rînd, se constată că valorile σ_R^* sînt aditive. Înlocuirea unui atom de hidrogen din grupa CH_3 cu o grupă CH_3 ($R = CH_3—CH_2—$) micşorează σ_R^* cu 0,1 unităţi; înlocuirea a doi atomi de hidrogen cu grupe CH_3 ($R = i—C_3H_7$) micşorează σ_R^* cu $2 \times 0{,}1$ unităţi iar în cazul grupei $t—C_4H_9$ valoarea σ_R^* scade cu $3 \times 0{,}1$ unităţi faţă de valoarea $\sigma^*_{CH_3}$.

Tabelul II.8 arată că efectul steric rezultat la înlocuirea treptată a atomilor de hidrogen din grupa CH_3 cu grupe metil nu creşte proporţional cu numărul grupelor metil (pentru explicaţia acestui fapt vezi cap. IV secţiunea 3).

5.2.4. Relaţia $\rho\sigma^+$ a lui Brown

Brown şi colaboratorii[45] au constatat că în cazul reacţiilor de substituţie aromatică a benzenului şi toluenului se verifică o relaţie liniară de energie liberă de forma:

$$\lg p_f = 1{,}310 \lg p_f/m_f + \text{const}, \qquad (77)$$

[45] H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. GRAYSM şi W. H. BONNER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *79*, 1897 (1957).

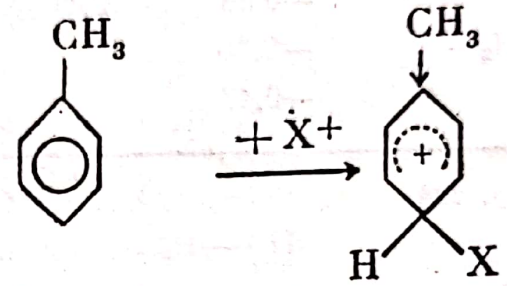
Scanned with OKEN Scanner

în care p_f și m_f sînt vitezele parțiale în poziția *para*, respectiv *meta* din toluen raportate la viteza benzenului.

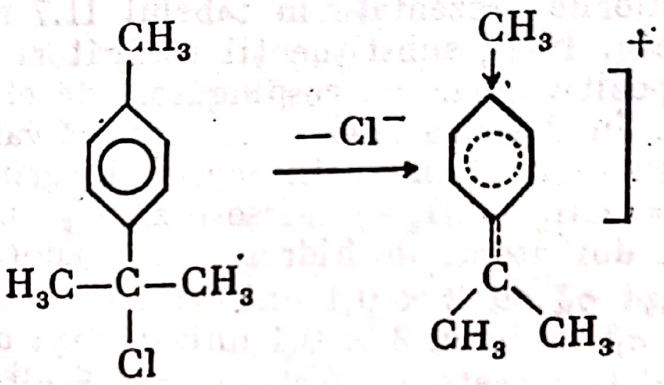
Interesant este faptul că i solvoliza în acetonă apoasă a arildimetilclormetanilor *meta* și *para* substituiți în nucleul aromatic verifică relația (77).

Explicația constă în faptul că cerințele electronice în cele două tipuri de reacție sînt similare:

Substituție *para*



Solvoliză



Solvoliza arildimetilhalogenometanilor poate sta la baza determinării unor constante de substituent, σ^+, aplicabile în substituția aromatică[46,47,48,49,50].

În tabelul II.9 sînt date cîteva valori σ^+, determinate pe baza acestei reacții de referință.

[46] Y. OKAMOTO și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1903 (1957).
[47] H. C. BROWN, Y. OKAMOTO și G. HAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1906 (1957).
[48] Y. OKAMOTO și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1909 (1957).
[49] H. C. BROWN și Y. OKAMOTO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1913, (1957).
[50] Y. OKAMOTO și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 4979 (1958).

TABELUL II. 9

Valori σ^+ *după Brown*[49]

Substituent	σ_m^+	σ_p^+	Substituent	σ_m^+	σ_p^+
CH_3O—	0,0465	—0,764	F—	0.346	—0,0714
CH_3—	—0,0652	—0,306	Cl—	0,391	0,112
CH_3—CH_2—	—0,0625	—0,291	Br—	0,399	0,148
i—propil—	—0,0589	—0,276	I—	0,353	0,132
t—butil—	—0,0581	—0,250	NO_2—	0,662	0,777

Compararea acestor valori cu valorile σ din tabelul II.5 arată că valorile σ_m^+ nu diferă esențial de valorile σ_m. Diferențe mari apar în cazul valorilor σ_p^+ (exceptînd grupa nitro). Aceste fapte se explică ușor dacă se ține seamă că, la baza determinării valorilor σ, au stat constantele de ionizare ale acizilor benzoici, care sînt influențate în special de efectele inductive. În solvoliza arildimetilhalogenometanilor *meta*-substituiți asemenea efecte sînt singurele posibile, ceea ce explică concordanța valorilor σ_m cu σ_m^+. În solvoliza derivaților *para*-substituiți, care au stat la baza determinării valorilor σ_p^+, efectele de conjugare joacă un rol predominant în suplinirea centrului de reacție cu electroni. Din această cauză valorile $\sigma_{p\text{-}OCH_3}$ și $\sigma_{p\text{-}OCH_3}^+$ sînt mult diferite între ele iar valorile $\sigma_{p\text{-}NO_3}$ și $\sigma_{p\text{-}NO_2}^+$ practic coincid. Diferența între valorile $\sigma_{p\text{-}CH_3}$ și $\sigma_{p\text{-}CH_3}^+$ sugerează hiperconjugarea acestei grupe cu centrul de reacție.

Valorile σ^+ sînt de preferat valorilor σ ori de cîte ori cerințele în electroni la centrul de reacție sînt mari.

5.2.5. Calculul constantelor de substituent

Relațiile liniare de energie liberă de tip $\rho\sigma$ sînt utile în precizarea reactivității chimice, cu condiția să se cunoască valorile ρ și σ corespunzătoare. Spectrul foarte larg al valorilor σ creează însă dificultăți în aprecierea acesteia. Ideal ar fi să se poată calcula aceste valori teoretic cunoscîndu-se numai structura mo-

Scanned with OKEN Scanner

leculei. Asemenea calcule au fost efectuate în unele cazuri[51]. După Dewar şi Grisdale[52] în calculul constantelor σ trebuie să se ţină seama de mecanismele prin care un substituent aflat la un atom i poate influenţa un centru de reacţie aflat la un atom j mai depărtat în moleculă. Un substituent poate influenţa centrul de reacţie prin următoarele mecanisme:

a) Polarizări succesive ale legăturilor σ ce intervin între cele două centre (efect inductiv σ). Efectul inductiv σ scade exponenţial cu numărul de legături ce intervin între cele două centre i şi j.

b) Conjugarea directă a substituentului cu centrul de reacţie în caz că între substituent şi centrul de reacţie există un sistem de electroni π (efect electromer).

c) Transmiterea directă a cîmpului dipol al substituentului la centrul de reacţie (efect de cîmp).

d) Polarizarea sistemului de electroni π de către sarcina electrostatică stabilită la atomul vecin substituentului (efect inductiv π).

e) Polarizarea sistemului de electroni π prin interacţiuni de rezonanţă cu substituentul (efect mezomer).

Ţinînd seama de aceste mecanisme de acţiune asupra centrului de reacţie, se poate calcula prin metodele cuantice curente sarcina indusă de substituent la centrul de reacţie[51].

Se cunosc şi încercări de a corecta relaţia $\rho\sigma$ a lui Hammett prin introducerea unor noi parametri care să permită folosirea unor constante σ unice. O asemenea încercare a fost făcută recent de Thirot[36], care a propus următoarea relaţie:

$$\sigma=\sigma^{H} -r\Delta\sigma_1-s\Delta\sigma_2, \qquad (78)$$

în care σ^{H} este o constantă de substituent universală, calculată din valorile σ^* — Taft în care hidrogenul este luat drept grupă standard ($\sigma_H^H=0{,}000$), iar r,s, $\Delta\sigma_1$, $\Delta\sigma_2$ sînt parametri auxiliari.

Fiind tabelate un mare număr de valori σ^{H}, $\Delta\sigma_1$ şi $\Delta\sigma_2$[36] relaţia (78) poate fi utilă în calcularea empirică a lui σ.

[51] Vezi de ex. O. HOROWITZ, în „Studii cerc. chimie", *15*, 927 (1967).
[52] M. J. S. DEWAR şi P. J. GRISDALE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3539 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

În exemplele de mai sus viteza de reacție a fost corelată cu factorii structurali, considerîndu-se efectul dizolvantului și efectele sterice constante. Se pot stabili însă relații de același tip, fie cu caracteristicile mediului, menținîndu-se constante particularitățile structurale, fie cu caracteristicile reactantului, păstrînd constanți factorii structurali și factorii mediului etc. Aceste corelări, jucînd un rol important în studiul substituției nucleofile, vor fi discutate la capitolul respectiv.

Este interesant de menționat faptul că relația $\rho\sigma$ servește și la corelarea unor mărimi fizice, cum ar fi spectrele în infraroșu[53], spectrele în vizibil și ultraviolet[54], spectrele de rezonanță magnetică nucleară[55,56,57], potențialele de semiundă din reducerile polarografice[58] etc. Metoda rezonanței magnetice nucleare a fost aplicată curent de Dewar[59,60] în aprecierea ponderii pe care o au efectele de cîmp și de polarizare asupra valorii constantelor σ.

6. CLASIFICAREA REACȚIILOR ORGANICE

După cum s-a arătat, conform teoriei electronice, reacțiile chimice pot fi privite ca o redistribuire a electronilor de valență între moleculele care iau parte la reacție. Este deci normal ca o clasificare a reacțiilor chimice să aibă la bază modul în care se face această redistribuire.

Există două mari categorii de reacții. Una dintre acestea o formează reacțiile în care redistribuirea se realizează printr-un

[53] P. R. WELLS, în „Chem. Rev.", *63*, 171 (1963).
[54] C. N. R. RAO, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, Butterworth, London, 1961.
[55] H. S. GUTOWSKI, D. W. Mc CALL, B. R. Mc CARNEY și L. H. MEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 4809 (1952).
[56] R. W. TAFT, Jr., S. EHRENSON, I. C. LEWIS și R. E. GLICK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5352 (1959).
[57] R. W. TAFT Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1045 (1957).
[58] N. BODOR, L. FEY și A. KÖVENDI, în „Revue Roumaine Chim.", *11*, 405 (1966).
[59] W. ADCOCK și M. J. S. DEWAR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 379 (1967).
[60] M. J. S. DEWAR și Y. TAKEUKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 390 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

transfer de electroni. În această categorie intră reacțiile de oxido-reducere. O a doua categorie de reacții o formează reacțiile de desfacere și refacere de legături covalente. Aceasta este cea mai importantă categorie de reacții pentru chimia organică, de care ne vom ocupa în special. Înainte de clasificarea reacțiilor de desfacere și refacere de covalențe, vom defini în mare noțiunea de reactant.

6.1. REACTANȚI

Într-o reacție simplă de tipul:

$$A + B \longrightarrow \text{produși}$$

una din molecule, să spunem A, poate fi privită drept reactant, iar cealaltă moleculă drept substratul care suferă reacția. Desigur că această împărțire a moleculelor care iau parte la reacție este arbitrară, pentru că în exemplul de mai sus putem considera tot atît de bine că molecula A este substratul care suferă transformarea chimică respectivă, iar B reactantul. În cazul reacțiilor chimice organice, prin *substrat* vom înțelege moleculele organice care se transformă în reacția considerată, iar prin reactant moleculele sau ionii anorganici care produc modificarea substratului.

În general, distingem două mari categorii de reactanți. O primă categorie o formează reactanții care posedă la unul din atomi o pereche de electroni capabili să formeze covalențe. Asemenea reactanți se numesc *reactanți nucleofili*. Reactivitatea unui reactant nucleofil depinde de mai mulți factori, și anume: de afinitatea sa pentru nucleul atomului de carbon, deci de tăria legăturii pe care o formează cu carbonul, de mobilitatea sa în soluție și de accesibilitatea sa la centrul de reacție. Un factor la fel de important îl constituie electronegativitatea și polarizabilitatea atomilor reactantului, deoarece pe parcursul reacției sarcina reactantului variază.

Între reactanții nucleofili și baze (care au afinitate pentru nucleul atomului de hidrogen) nu există totdeauna un paralelism. Astfel, ionul fenoxid și ionul de brom au în apă nucleofilicități asemănătoare deși diferă cu un factor de 10^{17} în bazicitate. Cauza acestor diferențe este determinată în primul rînd de natura celor două proprietăți, nucleofilicitatea fiind o proprietate cine-

Scanned with OKEN Scanner

tică în timp ce bazicitatea este o proprietate termodinamică[61]. Trebuie subliniat totuși faptul că în anumiți dizolvanți, studiați în special în ultimul timp, se observă un paralelism între bazicitate și nucleofilicitate. Aceasta arată că mobilitatea și accesibilitatea reactantului la centrul de reacție joacă un rol, cel puțin la fel de important ca și afinitatea reactantului pentru nucleul atomului de carbon.

Un al doilea tip de reactanți sînt aceia care, la atomul central, posedă un deficit de electroni și care vor manifesta astfel afinitate față de atomii sau legăturile care pot ceda electroni. Acești reactanți poartă denumirea de *reactanți electrofili.*

Spre deosebire de reactanții nucleofili, reactanții electrofili nu preexistă de obicei în mediul de reacție; ei se formează prin reacții premergătoare, reversibile sau ireversibile, din specia introdusă inițial în reacție. Aceasta face ca reactivitatea reactantului electrofil să depindă, pe lîngă cele arătate la reactanții nucleofili, și de ușurința cu care acesta se formează, precum și de stabilitatea sa.

În tabelul II.10 sînt arătate cîteva exemple din cele două tipuri de reactanți. Se observă că, în general, între sarcină și tipul de reactant nu există o legătură.

TABELUL II. 10.

Clasificarea reactanților

Sarcina reactantului	Reactant nucleofil	Reactant electrofil
Sarcină pozitivă	Fe^{++}, Sn^{++}	H^+, NO_2^+, X^+, ArN_2^+ NO^+, RHg^+, R^+
Neutră	H_2O:, R_2O:, R_3N: R_2S: $>C=C<$, ArH etc.	SO_3, CO_2, AlX_3, BX_3 Cl_2
Sarcină negativă	HO^-, RO^-, $RCOO^-$ X^-, CN^-	$S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$

[61] Vezi de ex. A. STREITWIESER, Jr., în „Chem. Rev.", *56*, 615 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

6.2. TIPURI DE REACȚII ELEMENTARE

Cea mai simplă reacție chimică organică care are loc prin modificarea covalenței este *reacția de fragmentare*, respectiv inversul acestei reacții, *reacția de combinare*.

$$A—B \rightleftarrows A+B$$

Un tip mai complex de reacție este *reacția de deplasare*:

$$A+B—C \rightleftarrows A—B+C$$

care, după cum s-a mai arătat, poate fi imaginată ca fiind compusă dintr-o reacție de fragmentare urmată de una de combinare:

$$B—C \xrightarrow{\text{fragmentare}} B+C \qquad (79a)$$

$$B+A \xrightarrow{\text{combinare}} A—B. \qquad (79b)$$

Acest mecanism deși energetic defavorizat față de deplasarea directă, după cum se va arăta, nu este de loc rar.

O reacție mai complexă decît reacția de deplasare este *reacția de eliminare* ducînd de obicei la compuși nesaturați. Reacția de eliminare poate fi considerată drept o succesiune de două reacții de deplasare, dintre care una are loc intramolecular

$$Y+X—A—B—Z \longrightarrow YX+A=B+Z. \qquad (80)$$

Inversul acestei reacții este *reacția de adiție*, ea avînd loc la o legătură multiplă.

Reacțiile de fragmentare, combinare, deplasare, eliminare și adiție constituie cele cinci tipuri de reacții elementare de desfacere și refacere a legăturilor covalente. Fiecare dintre aceste reacții poate decurge în mediu omogen, heterogen, sau în condiții biochimice.

După modul în care se rup legăturile vechi și se formează cele noi se disting două mari grupe de reacții. Astfel dacă la fragmentarea unui compus A—B electronii legăturii se distribuie în mod egal între cele două fragmente, ruperea se numește *homolitică*. Procesul acesta duce la atomi sau radicali liberi:

$$A—B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}. \qquad (81)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă ruperea decurge astfel încît unul din fragmente să păstreze amîndoi electronii legăturii, ruperea se numește *heterolitică*:

$$A—B \longrightarrow A^+ : B. \qquad (82)$$

Această rupere poate duce atît la molecule neutre, cît și la ioni.

Clasificarea unui proces chimic drept un proces homolitic sau heterolitic poate fi aplicată și la celelalte reacții elementare (combinare, substituție, eliminare sau adiție). Caracteristic reacțiilor homolitice este intervenția atomilor și radicalilor liberi în proces, în timp ce pentru reacțiile heterolitice trăsătura caracteristică este apariția ionilor organici cu viață scurtă. Reacțiile homolitice prezintă caracteristici deosebite față de reacțiile heterolitice. Astfel, reacțiile homolitice au loc cu egală ușurință în fază gazoasă sau în fază condensată omogenă, în timp ce reacțiile heterolitice nu pot interveni decît în medii omogene polare. Acest fapt poate fi ușor înțeles comparînd ecuațiile (81) și (82). Energia ruperii heterolitice (82) trebuie să fie mai mare decît energia ruperii homolitice (81), deoarece implică față de aceasta din urmă un proces în plus, transferarea unui electron de la A la B cu formarea unor specii ionice. Procesul acesta, defavorizat energetic în stare gazoasă, poate deveni realizabil în soluție, energia de solvatare a ionilor compensînd în parte energia de disociere. Din această cauză vitezele reacțiilor heterolitice variază mult cu puterea de solvatare a dizolvantului. Apariția sau dispariția de sarcini în reacțiile heterolitice face ca acestea să depindă mult de polaritatea mediului și de tăria ionică a soluției. Reacțiile homolitice sînt puțin afectate de natura dizolvantului. Viteza reacțiilor homolitice variază în schimb cu prezența în concentrații mici a unor substanțe capabile să genereze sau să se combine cu radicali liberi.

Pe lîngă reacțiile homolitice și heterolitice, există o categorie de reacții care nu pot fi clasificate nici drept homolitice nici drept heterolitice, ele prezentînd, după cum se va arăta mai departe, caracteristicile ambelor tipuri de reacții. Aceste reacții denumite uneori „reacții fără mecanism“ *(no mechanism reac-*

Scanned with OKEN Scanner

tion)[62] sînt reacţii de mai multe centre care decurg prin stări de tranziţii ciclice.

Reacţiile heterogene şi reacţiile biochimice, deşi cuprind aceleaşi tipuri de reacţii elementare (fragmentare, combinare, deplasare, eliminare, adiţie), diferă esenţial prin mecanismele lor de reacţiile decurgînd în medii omogene. Aceste reacţii nu fac obiectul discuţiilor ulterioare.

Clasificarea generală a reacţiilor elementar organice este prezentată în tabelul II.11.

TABELUL II. 11

Clasificarea reacţiilor compuşilor organici

Tip de reacţie	Formulare, exemple
I. Reacţii de transfer de electroni	Reacţii de oxido-reducere
II. Reacţii de modificări de covalenţă	
A. *Reacţii homolitice*	
1. Reacţii de rupere, combinare	$A{-}B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$
2. Reacţii de substituţie	$A\cdot + B{-}C \longrightarrow A{-}B + C\cdot$
3. Reacţii de eliminare.	$X{-}A{-}B{-}Y \longrightarrow A{=}B + X\cdot + Y\cdot$
4. Reacţii de adiţie	$A{=}B + X\cdot + Y\cdot \longrightarrow X{-}A{-}B{-}Y$
B. *Reacţii heterolitice*	
1. Reacţii de rupere, combinare	$A{-}B \rightleftharpoons A + B:$
2. Reacţii de substituţie	
a) nucleofile	$Y: + A{-}X \longrightarrow Y{-}A + X:$ (SN)
b) electrofile	$X + A{-}Z \longrightarrow X{-}A + Z$ (SE)
3. Reacţii de eliminare	$X{-}A{-}B{-}Y \longrightarrow A{=}B + X + Y:$ (E)
4. Reacţii de adiţie	
a) nucleofile	$Y: + A{=}B \longrightarrow Y{-}A{-}B: \longrightarrow$ produşi
b) electrofile	$X + A{=}B \longrightarrow X{-}A{-}B \longrightarrow$ produşi
C. *Reacţii heterogene*	
ruperi, combinări, substituţii, eliminări, adiţii în cataliză eterogenă	
D. *Reacţii biochimice*	
ruperi, combinări, substituţii, eliminări, adiţii biochimice.	

[62] Acest termen propus de Doering[63] nu sugerează altceva decît faptul că reacţiile nu aparţin reacţiilor homolitice şi heterolitice, care înglobează marea majoritate a reacţiilor organice.

[63] Citat în: S. J. RHOADS, *Molecular Rearrangements*", vol. 1 edit. P de Mayo. Interscience Publishers, New York, 1963, p. 655.

Scanned with OKEN Scanner

7. PROBLEME

1. Să se arate că pentru o reacție de echilibru:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

se verifică următoarea relație

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_0 - A_e}{A - A_e},$$

în care A_0 este concentrația inițială a lui A, A_e — concentrația la echilibru, iar A — concentrația la timpul t.

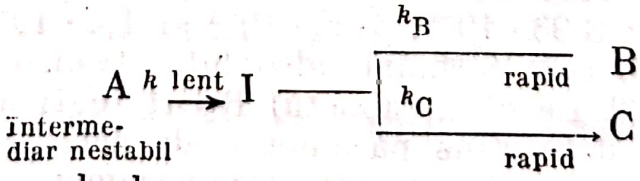
2. Izomerizarea *n*-butanului la *i*-butan

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

a fost studiată în fază lichidă, la 65°, în prezență de 0,1 moli/ $AlBr_3$. Se găsește că constanta de viteză a reacției directe $k_1 = 0{,}282 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} iar a reacției indirecte, $k_{-1} = 0{,}158 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Se cere să se calculeze:

a) constanta de echilibru în condițiile menționate; b) compoziția amestecului de echilibru în condițiile menționate; c) compoziția amestecului de echilibru dacă concentrația bromurii de aluminiu crește de 5 ori; d) timpul necesar atingerii echilibrului a unui amestec ce conține inițial 60% izobutan; e) diferența de energie liberă standard a reacției; f) energia liberă de activare (65°) a reacției directe (se dă constanta lui Boltzmann $k = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ erg/mol°K și constanta lui Planck, $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg. s); g) de asemenea, să se traseze într-o diagramă variația energiei libere a sistemului în funcție de o coordonată arbitrară de reacție.

3. O reacție are următorul mecanism:



Se cere să se calculeze:

a) viteza de dispariție a lui A; b) vitezele de formare a compusului B, respectiv C; c) raportul B/C; d) valoarea raportului

B/C la 50% transformare și la sfîrșitul reacției; e) procentul din B rezultat la 100°, știind că la 50°C raportul B/C este egal cu unitatea în $E_B - E_C = 1000$ cal/mol.

4. Pentru o reacție a cărui mecanism este redat mai jos, se cere să se stabilească ecuația de viteză:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1, K}{\rightleftharpoons}} B + C$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} \text{produși.}$$

5. O reacție are mecanismul:

$$2\,A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \text{ (intermediar instabil)}$$

$$B + I \xrightarrow{k_2} C.$$

Se cere: a) să se stabilească ecuația de viteză; b) să se determine ordinul de reacție observat pentru următoarele cazuri: i) $k_{-1} \gg k_2$ ii) $k_2\,[B] \gg k_{-1}$ iii) $k_2\,[B] \ll k_{-1}$, A fiind în exces constant față de B.

6. Deduceți din relația (20) care va fi expresia energiei de activare, E, cunoscîndu-se două valori ale constantei de viteză (k_1 și k_2) la două temperaturi diferite T_1, T_2.

7. În cazul hidrolizei derivatului halogenat, R—X, se formează doi alcooli, unul transpus R_1—OH și altul avînd același schelet cu derivatul inițial, R—OH:

$$R{-}X \xrightarrow[k]{H_2O} R_1{-}OH + R{-}OH.$$

Reacția globală este de ordinul întîi avînd constantele de viteză: $1{,}78 \cdot 10^{-4}$; $8{,}93 \cdot 10^{-4}$; $4{,}46 \cdot 10^{-3}$ și $1{,}4 \cdot 10^{-2}\,s^{-1}$ la 7°, 27°, 47° și 67°C. Viteza formării alcoolului transpus, la 27°C, este de $3{,}5 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$. La 65°C raportul R_1OH/ROH este de 1,5. Se cere: a) să se determine parametrii de activare (E, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$) a reacției globale; b) să se calculeze parametrii de activare (E, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$) pentru formarea alcoolului transpus; c) să se calculeze compoziția amestecului de alcooli rezultați la 87°C.

Scanned with OKEN Scanner

8. Trifenilcarbinolul suferă în etanol, în prezență de acid sulfuric, următoarele reacții:

$$Ph_3C{-}OH + H^+ \rightleftharpoons Ph_3C\overset{+}{O}H_2$$

$$Ph_3C{-}\overset{+}{O}H_2 \overset{lent}{\rightleftharpoons} Ph_3C^+ + H_2O$$

$$Ph_3C^+ + CH_3{-}CH_2OH \overset{rapid}{\longrightarrow} Ph_3CH + CH_3{-}CH{=}O + H^+$$

Se cere: a) considerînd mecanismul de mai sus, arătați de ce mărime va depinde constanta de viteză observată; b) considerînd același mecanism, explicați din ce cauză reacția nu este observată decît între limite foarte strînse ale concentrației H_2SO_4 în etanol.

9. O sarcină negativă la un atom de carbon este destabilizată de grupe alchil legate de același atom de carbon. Cum se explică atunci valorile pK_A ale nitroalcanilor din tabelul II.2.

10. Considerînd valorile pK_A ale nitrometanului și ale metanolului din tabelul II.2 se cere să se calculeze:

a) constanta de echilibru a reacției:

$$CH_3O^- + CH_3{-}NO_2 \rightleftharpoons CH_3OH + \overline{\overline{C}}H_2{-}NO_2$$

b) compoziția la echilibru a unui amestec conținînd inițial 0,01 moli/l metoxid de sodiu și 0,01 moli/l nitrometan.

11. Acetoliza următorilor compuși, cu formula generală I

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2{-}X \qquad \text{I}$$

$$X = Cl, Br, O{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3, O{-}SO_2{-}C_6H_4{-}Br$$

satisfac o relație liniară de tipul:

$$\Delta H^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} + \beta \Delta S^{\neq},$$

în care însă β are o valoare negativă. Ce semnificație găsiți în acest rezultat?

12. Explicați din ce cauză $\sigma_{p\text{-}F}$ este pozitiv iar $\sigma^+_{p\text{-}F}$ este negativ.

Scanned with OKEN Scanner

13. Relaţia lui Taft poate fi aplicată la reacţiile de adiţie ale alchenelor. Admiţînd mecanismul următor:

$$CR_2=CR_2 + A^+ \xrightarrow{k_1} \overset{+}{C}R_2 - CR_2A \xrightarrow[B^-]{k_2} \underset{\underset{B}{|}}{CR_2} - CR_2 - A$$

se cere: a) semnul constantei de reacţie; b) considerînd efectele sterice neglijabile, valoarea care trebuie să o aibă ρ^* astfel ca izobutena să reacţioneze de 10^3 ori mai rapid decît propena.

14. Pentru reacţiile de adiţie la *cis* şi *trans*-2-butenă, decurgînd după mecanismul admis în problema precedentă, se cere să se determine:

a) Valoarea raportului k_{cis}/k_{trans} în ipoteza că efectele sterice sînt neglijabile; b) ţinînd seama de efectele sterice, valorile raportului k_{cis}/k_{trans} dacă i) $k_1 \gg k_2$ şi ii) $k_2 \gg k_1$.

15. Care va fi semnul lui ρ în următoarele reacţii:

$$\text{a) } ArO^- + HOH \overset{K}{\rightleftharpoons} ArOH + HO^-$$

$$\text{b) } Ar\overset{+}{N}H_3 + HOH \overset{K}{\rightleftharpoons} ArNH_2 + H_3O^+$$

$$\text{c) } ArCOOH + N_2CHPh_2 \xrightarrow{k} ArCOOCHPh_2 + N_2$$

16. Reacţiile (a) şi (b) de mai jos satisfac o relaţie $\rho\sigma$— Hammett:

$$Ar-X \xrightarrow{k_X} ArY \qquad (a)$$

$$Ar-Y \xrightarrow{k_Y} ArX \qquad (b)$$

avînd constantele de reacţie ρ_X respectiv ρ_Y. Ce valoare va avea ρ în caz că se corelează constantele de echilibru $K=k_X/k_Y$ cu valorile σ?

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a II-a

Reacții heterolitice

Scanned with OKEN Scanner

A. REACȚII DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ

Se numește reacție de substituție nucleofilă, reacția de deplasare a unei grupe X dintr-o moleculă R—X printr-un reactant nucleofil Y:. Noua legătură care ia naștere se formează exclusiv pe seama electronilor neparticipanți din reactantul nucleofil Y:

$$Y: \overset{\curvearrowright}{+} R \overset{\curvearrowright}{-} X \longrightarrow Y-R+X: \qquad (1)$$

După natura atomului la care se produce atacul nucleofil se disting:

a. Substituții nucleofile la atomul de carbon saturat.
b. Substituții nucleofile la atomul de carbon nesaturat.
c. Substituții nucleofile la atomul de carbon aromatic.
d. Substituții nucleofile la heteroatomi.

Dintre aceste reacții, cea mai intens studiată este substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

Studiul mecanismelor de reacţie în substituţia nucleofilă la carbonul saturat

1. CLASIFICAREA REACŢIILOR DE SUBSTITUŢIE NUCLEOFILĂ

Reacţiile de substituţie nucleofilă la atomul de carbon saturat se pot clasifica cel mai bine după tipul sarcinilor reactantului Y: şi substratului R—X[1]. Acest tip de clasificare permite o tratare teoretică mai bună a mecanismelor reacţiilor de substituţie necleofilă.

a) Iniţial, reactantul negativ, grupa dedlasată neutră:

$$Y:^- + R-X \longrightarrow Y-R + X:^-.$$

Acest tip de substituţie nucleofilă este cel mai frecvent întîlnit.

Drept exemplu pot servi:

— reacţia de deplasare a unui atom de halogen printr-un ion de halogen (reacţie Finkelstein):

$$I^- + R-Cl \rightleftharpoons I-R + Cl^-$$

$$\overset{*}{Br}^- + R-Br \rightleftharpoons \overset{*}{Br}-R + Br^-$$

— hidroliza bazică a derivaţilor halogenaţi:

$$HO^- + R-Br \longrightarrow HO-R + Br^-$$

[1] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 346. Ed. a II-a, 1969, p. 458.

Scanned with OKEN Scanner

— reacția de formare a nitrililor din derivați halogenați,

$$CN^- + R-Br \longrightarrow R-CN + Br^-$$

— reacțiile de alchilare, ca de exemplu obținerea eterilor prin metoda Williamson, alchilarea esterului malonic, a β-dicetonelor, esterilor β-cetonici etc.:

$$RO^- + R'-X \longrightarrow R-O-R' + X^-$$

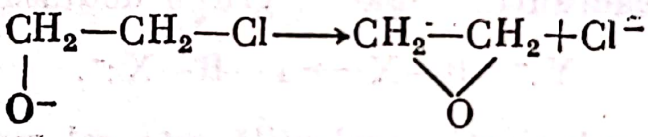
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{C}H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R']^- + R''-X \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + X^-.$$

Reacțiile de alchilare sînt, în general, precedate de echilibre acid-bază care duc la formarea speciilor reactive:

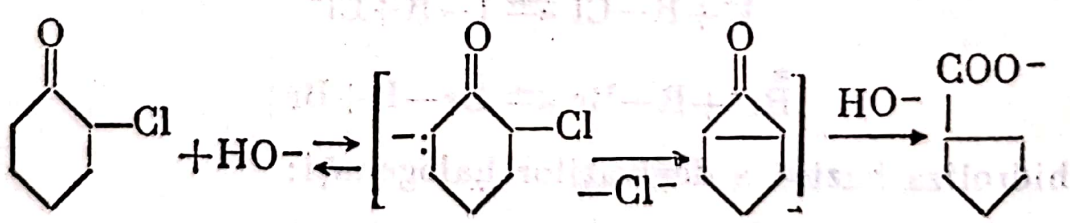
$$Y-H + B: \longrightarrow Y:^- + \overset{+}{B}-H$$

$$Y:^- + R-X \longrightarrow R-Y + X:^-$$

Unele reacții din această categorie pot decurge și intramolecular:



Fie de amintit, de asemenea, faptul că unele transpoziții carbanionice au ca etapă intermediară o reacție de deplasare nucleofilă (vezi cap. VII):



b) Inițial, reactant neutru, grupă deplasată neutră:

$$Y: + R-X \longrightarrow \overset{+}{Y}-R + X^-.$$

Scanned with OKEN Scanner

Ca exemplu al acestui tip de reacţie pot servi:
— reacţiile de solvoliză:

$$S{-}H + R{-}X \xrightarrow{-X^-} \underset{\displaystyle H}{\overset{+}{S}}{-}R \longrightarrow SR + H^+,$$

în care S—H este H_2O, R—OH, R—COOH etc., iar X—halogen, p-$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_3^-(TsO^-)$, p-$Br{-}C_6H_4{-}SO_3^-(BsO^-)$ etc.

— formarea sărurilor cuaternare de amoniu conform reacţiei Menshutkin:

$$R_3N: + R' - X \longrightarrow R_3\overset{+}{N} - R' + X^-$$

— formarea altor săruri „oniu", cum ar fi:

$$R_2O + R' - F + BF_3 \longrightarrow R_2\overset{+}{O} - R' + BF_4^-.$$

Ca şi în clasa precedentă se cunosc şi aici reacţii intramoleculare care pot duce la produşi de reacţie transpuşi:

$$\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & X & & & & & & & Y & & Y & \\
 & & | & & & & & & & | & & | & \\
>C & - & C & < & \xrightarrow{-X^-} & >C & - & C & < & \xrightarrow{Y:^-} & >C & - & C & < + >C & - & C & <. \\
|\beta & & \alpha & & & \beta & + & \alpha & & & |\beta & & \alpha & \alpha & & |\beta & \\
R_2N: & & & & & & \diagdown N \diagup & & & & :NR_2 & & & & & :NR_2 & \\
 & & & & & & R_2 & & & & & & & & & &
\end{array}$$

c) Iniţial, reactant negativ, grupă deplasată pozitivă:

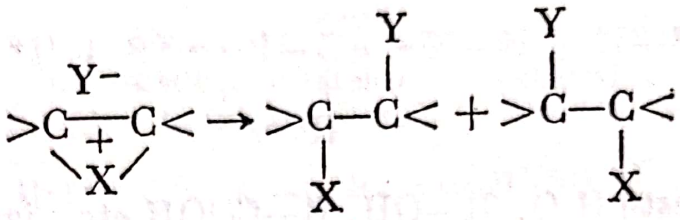
$$Y:^- + R - \overset{+}{X} \longrightarrow Y - R + X:$$

Toate reacţiile de substituţie ale sărurilor „oniu" sînt exemple ale acestui tip:

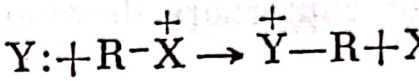
$$HO^- + R{-}\overset{+}{N}R_3' \longrightarrow HOR + NR_3'$$

$$Y^- + R - \overset{+}{S}R_2' \longrightarrow Y - R + SR_2'$$

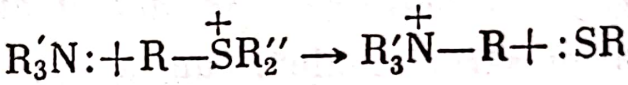
Ultima etapă a adiției electrofile a halogenilor la alchene este un alt exemplu (vezi Cap. IX, secțiunea 1):

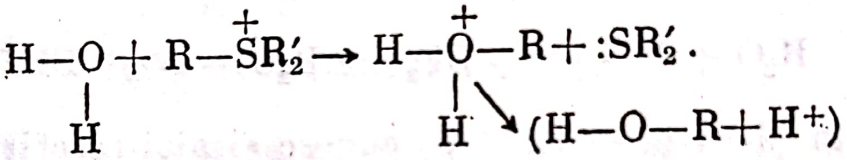


d) Inițial, reactant neutru, grupă deplasată pozitivă:

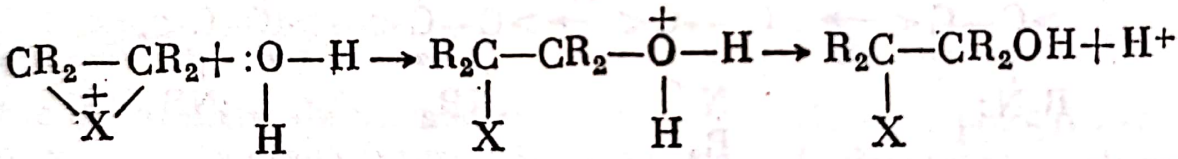


Ca exemplu pot fi menționate unele reacții ale sărurilor oniu:





Tot aici poate fi încadrată și ultima etapă a adiției solvolitice a halogenilor la alchene:



După cum se vede din exemplele date, substituția nucleofilă cuprinde un mare număr de reacții simple și poate constitui, uneori, una din treptele intermediare a multor reacții din chimia organică.

2. MECANISMUL UNIMOLECULAR ȘI MECANISMUL BIMOLECULAR

Datorită pe de o parte simplicității fenomenelor chimice care se produc în substituția nucleofilă cît și din necesitatea explicării stereochimiei reacției, substituția nucleofilă a fost sistematic studiată imediat după apariția teoriei electronice a reacțiilor

Scanned with OKEN Scanner

chimice[2]. Un mare succes al teoriei reacţiilor chimice a fost recunoaşterea de către şcoala engleză (Inglod, Hughes şi Patel) a două tipuri distincte de mecanism în reacţiile de substituţie nucleofilă[3].

Unul dintre aceste mecanisme, denumit substituţie nucleofilă bimoleculară (SN2), decurge într-o singură treaptă, prin starea de tranziţie *1*:

$$Y:^- + R - X \longrightarrow \underset{1}{[Y^{\delta-}....R...X^{\delta-}]} \longrightarrow Y - R + X:^- \qquad (2)$$

Conform acestui tip de mecanism, formarea noii legături şi ruperea vechii legături decurg sincron, energia formării legăturii noi compensînd în parte energia ruperii legăturii vechi. Acest tip de mecanism nu diferă esenţial de modelul teoretic discutat la starea de tranziţie (vezi cap. II, secţiunea 2.3) decît prin faptul că starea de tranziţie *1* este încărcată electric.

Geometria stării de tranziţie, adică lungimile legăturilor Y...C şi C...X, precum şi repartiţia sarcinii, nu se poate aprecia decît în cazul unei substituţii izotopice în care cele două legături, una parţial formată şi alta parţial ruptă, sînt egale, iar sarcina uniform distribuită:

$$\underset{2}{^1/_2{-}Br...CR_3...Br^1/_2{-}}.$$

Celălalt mecanism posibil, denumit substituţie nucleofilă unimoleculară (SN1), decurge în trepte. În prima etapă, lentă, determinantă de viteză, are loc ruperea heterolitică a legăturii $\rangle C-X$ cu formarea unui ion de carbeniu. Acest intermediar reacţionează apoi rapid cu o specie nucleofilă din sistem, Y:, sau chiar cu solventul, S—H.

$$R - X \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + X^- \qquad (3)$$

$$R^+ + Y:^-(HS) \xrightarrow{\text{rapid}} R - Y\ (R - S + H^+).$$

[2] Pentru un istoric, vezi C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 309. Ed. a II-a, 1969, p. 422.

[3] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, C. S. PATEL, în „J. Chem. Soc.", *1933*, 526.

Scanned with OKEN Scanner

Starea de tranziție a etapei determinante de viteză în mecanismul SN1 este *3*:

$$\overset{\delta+}{R}.....\overset{\delta-}{X}$$
3

În timp ce ruperea legăturii R—X în mecanismul bimolecular este asistată de nucleofilul Y:, această asistență nu intervine, sau joacă un rol minor, în mecanismul unimolecular. După cum se va arăta mai departe, ionizarea lui R—X este asistată în acest caz atît de factori interni (structurali), cît și de factori externi (mediul de reacție).

Este demonstrat că în multe cazuri același substrat R—X poate suferi, depinzînd de condițiile de lucru, amîndouă tipurile de mecanism. O diagramă de energie potențială funcție de coordonatele de reacție (de exemplu distanța $\rangle$C—X) este arătată în fig. III.1. Se vede imediat din figură că în substituția

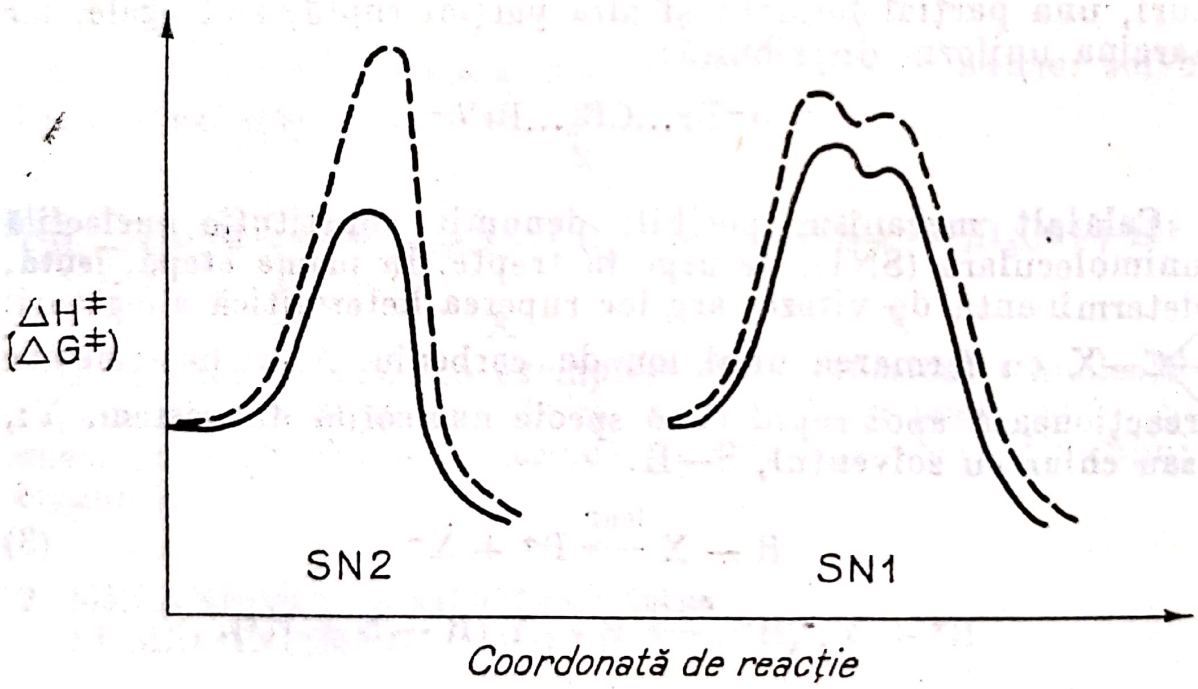


Fig. III. 1 Diagramă de energie potențială pentru substituția nucleofilă $Y:+RX \longrightarrow YR+X:$

—— Entalpia de activare
▪▪▪▪▪ Energia liberă de activare.

Scanned with OKEN Scanner

nucleofilă SN1, spre deosebire de SN2, curba de energie potențială prezintă un minim, corespunzător formării intermediarului ion de carbeniu. Cele două maxime corespund stărilor de tranziție: primul stării de tranziție a formării ionului de carbeniu, următorul stării de tranziție a dispariției acestui ion din sistem. După cum s-a arătat (vezi cap. II, secțiunea 2.3.) este foarte dificil să se calculeze exact astfel de diagrame. Se pot însă stabili, relativ ușor, diferențele de entalpie, $\Delta H^{\neq}$, și de aici denivelarea aproximativă între starea de tranziție și starea inițială. Pentru aprecierea poziției minimului se face adesea apel la postulatul lui Hammond[4] potrivit căruia stările de tranziție ale reacțiilor endoterme vor fi similare ca energie și geometrie produșilor de reacție, în timp ce stările de tranziție ale reacțiilor exoterme vor fi similare stării inițiale. Aplicînd acest principiu reacțiilor SN1 se deduce că poziția minimului nu va fi mult diferită de poziția primului maxim din fig. III.1, reacția de ionizare fiind sigur o reacție puternic endotermă.

$$R - X \longrightarrow [\overset{\delta+}{R}\ldots\overset{\delta-}{X}] \longrightarrow R^+ + X^-.$$

Același postulat ne permite să stabilim poziția aproximativă a următorului maxim din fig. III. 1, reacția ionului de carbeniu cu reactantul nucleofil fiind desigur exotermă

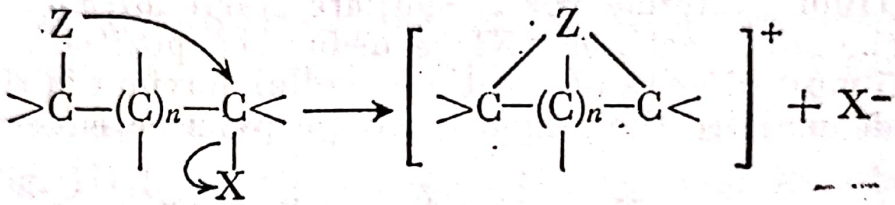
$$R^+ + Y:^- \longrightarrow [\overset{\delta+}{R}\ldots\overset{\delta-}{Y}] \longrightarrow R - Y.$$

Trebuie subliniat faptul că aceste considerații se aplică la variațiile de energie potențială și nu la variațiile de energie liberă de activare care determină în ultimă instanță viteza de reacție (vezi cap. II, secțiunea 2.3). Astfel, examinînd numai fig. III.1 s-ar putea deduce că, pentru un același substrat, reacția SN2 ar trebui să fie favorizată reacției SN1 (energie de activare mai mare pentru SN1 decît pentru SN2). În realitate se cunosc numeroase exemple în care viteza unei reacții SN2 este atît de mică în comparație cu cea a unei reacții SN1, încît prima practic nu poate fi observată. La aceasta contribuie factorul entropic din energia liberă de activare. Într-adevăr, pentru cele mai multe cazuri, entropia de activare a unei reacții bimoleculare, implicînd

[4] G. S. HAMMOND, în „J. Amer. Chem. Soc.", 77, 334 (1955).

aducerea în starea de tranziţie a două molecule aflate iniţial la infinit, este mult mai mică decît cea a unei reacţii unimoleculare. Suprapunerea factorului entropic poate duce astfel la o inversare a reactivităţii prezise de entalpiile de activare[5]. Asupra importanţei acestor factori se va mai reveni în cele ce urmează.

Mecanismele SN2 şi SN1 nu sînt singurele mecanisme care pot interveni în cursul unei substituţii nucleofile. Pe lîngă aceste mecanisme există şi altul complet diferit, care poate fi considerat, formal, corespunzînd mecanismului unimolecular. Acest mecanism necesită prezenţa unei grupe nucleofile (Z) vecine centrului de reacţie, care aflîndu-se într-o poziţie favorabilă poate deplasa grupa X:



4

($n = 0, 1, \ldots$)

Spre deosebire de ionizarea unimoleculară obişnuită, acest tip de ionizare este asistat de grupa Z, în acelaşi mod în care un reactant nucleofil Y: asistă ruperea legăturii C—X într-o deplasare bimoleculară obişnuită. Participarea grupei Z la ionizare poartă denumirea de *asistenţă anchimerică*[6] (din *anchi* şi *meros* = aparţinînd unei părţi vecine sau adiacente). Ionul de carboniu rezultat, *4*, este diferit de ionii de carbeniu obişnuiţi.

Asistenţa anchimerică a grupei Z, spre deosebire de asistenţa nucleofilă a reactantului Y: într-o reacţie SN2, este favorizată entropic. Aceasta face posibilă participarea unor grupe care în mod normal nu sînt considerate nucleofile (vezi cap. IV, secţiunea 3). Tipul acesta de reacţie va avea multe caracteristici comune mecanismului unimolecular, dar după cum se va arăta în secţiunile care urmează va putea fi uşor distins de acesta.

[5] Vezi de ex. K. J. LAIDLER şi J. C. POLANYI în „Progress in Reaction Kinetics", vol. 3, Pergamon Press, 1965, p. 1.

[6] S. WINSTEIN, C. R. LINDEGREN, H. MARSHALL şi L. L. INGRAHAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 147 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

3. CRITERII DE RECUNOAȘTERE A MECANISMELOR UNIMOLECULARE ȘI BIMOLECULARE

În cele ce urmează, prin mecanism unimolecular se va înțelege o reacție decurgînd în mai multe trepte în care intermediar apar ioni de carbeniu. Prin mecanism bimolecular se va înțelege deplasarea nucleofilă directă, indiferent dacă specia care reacționează este identică sau nu cu specia introdusă în reacție. La alegerea între aceste tipuri de mecanism avem la dispoziție mai multe criterii, și anume criteriul cinetic, criteriul stereochimic și criteriul produșilor de reacție.

3.1. CRITERIUL CINETIC

Un studiu cinetic furnizează în primul rînd ordinul de reacție (vezi cap. II). Stabilirea ecuației de viteză nu este însă suficientă pentru recunoașterea mecanismului de reacție. Un studiu cinetic complet trebuie să cuprindă și determinarea tuturor factorilor care influențează mărimea vitezei de reacție, anume factorii structurali (interni) și factorii mediului de reacție (reactant, dizolvant, efect salin etc.).

3.1.1. Ecuația de viteză

Ordinul de reacție nu poate da indicații asupra mecanismului intim de reacție decît în foarte puține cazuri:

Pentru o reacție de deplasare simplă:

$$R - X + Y: \longrightarrow R - Y + X:,$$

în care variațiile concentrațiilor substratului și reactantului sînt ușor măsurabile, mecanismul bimolecular va duce la o cinetică de ordinul doi:

$$-\frac{dRX}{dt} = k_2 [RX][Y:] \qquad (4a)$$

iar mecanismul unimolecular la o cinetică de ordinul întîi:

$$-\frac{dRX}{dt} = k_1 [RX], \qquad (4b)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care k_2, k_1 sînt constantele de viteză de ordinul doi ($l \cdot mol^{-1} s^{-1}$), respectiv ordinul întîi (s^{-1}), [RX], $[Y:]^-$ concentrațiile substratului, respectiv reactantului (mol/l).

Chiar în acest caz simplu, cinetica de ordinul doi nu exclude mecanismul unimolecular. Într-adevăr dacă reacția ar decurge după schema:

$$R - X \overset{K}{\rightleftharpoons} R^+X^-$$

$$R^+X^- + Y:^- \xrightarrow{\text{lent}} YR + X:,$$

în care R^+X^- este o pereche de ioni care reacționează lent cu nucleofilul $Y:^-$, cinetica observată va fi tot de ordinul doi, deși reacția decurge în trepte, cu intervenția ionizării unimoleculare. Asemenea cazuri au fost observate în dizolvanți slab polari în care disocierea perechii de ioni în ioni solvatați mai reactivi nu este posibilă[7,8].

Mult mai neclare sub aspect cinetic sînt reacțiile solvolitice[9] în care reactantul care produce deplasarea este chiar dizolvantul. În acest caz, cinetica observată este de ordinul întîi, reacția putînd fi atît bimoleculară, decurgînd printr-o stare de tranziție de tip *1* în care Y: este molecula dizolvantului, cît și unimoleculară, decurgînd printr-o stare de tranziție de tip *3*.

Situații la fel de neprecise apar în acele reacții în care deplasarea propriu-zisă este precedată de un echilibru rapid. În această categorie de reacții intră deplasările grupelor —OH în mediu acid, de exemplu:

$$R - OH + HBr \longrightarrow R - Br + H_2O.$$

Aceste reacții ar putea decurge fie după un mecanism bimolecular[10]

[7] C. G. SWAIN și M. M. KREEVOY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 1122 (1955).

[8] R. A. SNEEN și J. W. LARSEN, în „J. Amer. Chem. Soc"., *88*, 2594 (1966).

[9] A. STREITWIESER, Jr., în „Chem. Rev.", *56*, 571 (1956).

[10] E. GRUNWALD și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *7*, 428 (1949).

Scanned with OKEN Scanner

$$R - OH + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2$$

$$Br^- + R\overset{+}{O}H_2 \text{———} [Br...R...OH_2] \longrightarrow Br - R + H_2O,$$

fie după un mecanism unimolecular[11]

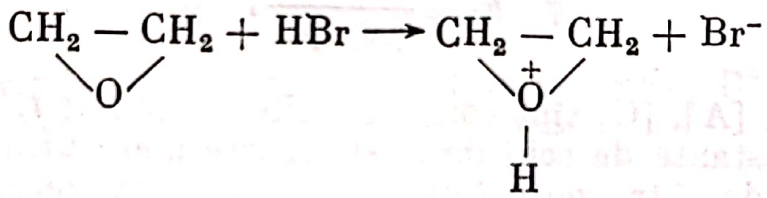
$$R - OH + H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$

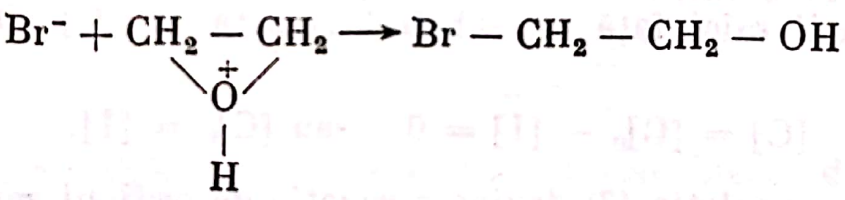
$$R^+ + Br^- \longrightarrow BrR.$$

Oricare ar fi mecanismul, cinetica observată este de ordinul doi:

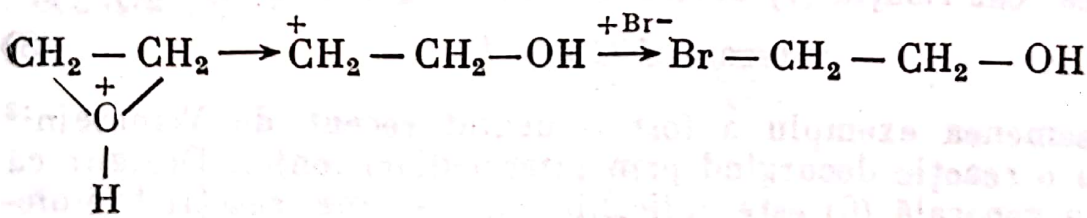
$$\text{viteză} = k\,[ROH]\,[HBr] \qquad (5)$$

O ambiguitate similară se întîlnește și în reacțiile epoxizilor în mediu acid[12], pentru care ecuația de viteză este similară ecuației (5) și ar putea indica atît un mecanism unimolecular, cît și un mecanism bimolecular





SN2



SN1

Studiul cinetic simplu în aceste cazuri nu dă un răspuns neechivoc.

[11] W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. MASTERMAN și A. D. SCOTT, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1252.

[12] S. WINSTEIN și R. B. HENDERSON în R. C. ELDERFIELD, edit., *Heterocyclic Compounds* vol. I, John Wiley and Sons, New York, 1950, p. 1.

Reacţiile de substituţie nucleofilă pot prezenta şi ordine de reacţie diferite de ordinul întîi şi doi discutate mai sus. Astfel pentru o reacţie de tipul:

$$\begin{aligned} &\mathrm{A} + \mathrm{C} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{I} \\ &\mathrm{I} + \mathrm{S} \xrightarrow{k} \text{produşi} + \mathrm{C}, \end{aligned} \tag{6}$$

în care C este catalizatorul, K — constanta de echilibru a formării intermediarului, I, iar S — dizolvantul, viteza globală este redată de relaţia:

$$\text{viteza} = k\ [\mathrm{I}] = kK\ [\mathrm{A}]\ [\mathrm{C}]. \tag{7}$$

Constanta de echilibru va fi dată de raportul:

$$K = \frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}]\ [\mathrm{C}]},$$

în care [I], [A], [C] sînt concentraţiile la timpul t.

Dacă constanta de echilibru este foarte mare urmează că numitorul tinde către zero. Cum în general catalizatorul se ia în concentraţii mici faţă de substrat rezultă că [C] tinde către zero:

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_0 - [\mathrm{I}] = 0 \quad \text{sau} \quad [\mathrm{C}]_0 = [\mathrm{I}].$$

În acest caz relaţia (7) devine o ecuaţie de ordinul zero.

$$\text{viteza} = k[\mathrm{C}]_0 = k'. \tag{8}$$

Un asemenea exemplu a fost comentat recent de Winstein[13] pentru o reacţie decurgînd prin intermediari ionici. Desigur că schema generală (6) este aplicabilă însă şi unei reacţii bimoleculare. În fine, se cunosc şi cazuri în care o cinetică de ordinul trei poate corespunde unei reacţii bimoleculare[14,15] sau unimo-

[13] A. EHRET şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2048 (1966).
[14] C. G. SWAIN şi R. W. EDDY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 2989 (1948).
[15] Y. POCKER, în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1279.

Scanned with OKEN Scanner

leculare[16,17]. În concluzie, o cinetică de un ordin întreg de mărime (zero, unu, doi sau trei) nu este întotdeauna caracteristică pentru un anumit tip de mecanism.

Singurul caz în care stabilirea ecuației de viteză poate duce la un răspuns categoric în privința tipului de mecanism adoptat de substrat este acela al unei reacții unimoleculare în care intermediarul ion de carbeniu este suficient de stabil pentru a putea discerne între diversele specii nucleofile prezente în amestecul de reacție[18,19]. Dacă în mediul de reacție singurele specii nucleofile prezente sînt reactantul nucleofil, $Y:^-$, și ionul deplasat, $X:^-$ (gegenion), ionul de carbeniu rezultat va avea de ales între $X:^-$ și $Y:^-$

$$R-X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^-$$

$$R^+ + Y^- \xrightarrow{k_2} R-Y\,.$$

Considerînd concentrația ionului de carbeniu, R^+, staționară, se deduce următoarea ecuație de viteză:

$$\text{viteză} = \frac{k_1[RX]}{1+\dfrac{k_{-1}[X^-]}{k_2[Y^-]}}\,. \qquad (9)$$

Pentru reacțiile solvolitice în care Y^- este însuși dizolvantul, ecuația (9) ia forma:

$$\text{viteză} = \frac{k_1[RX]}{1+\alpha[X^-]}, \qquad (10)$$

în care $\alpha = k_{-1}/k_s$; $k_s = k_2[Y]$.

[16] C. G. SWAIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 2794 (1950).
[17] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. F. MOK și Y. POCKER, în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1238.
[18] L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1940*, 960.
[19] L. C. BATEMAN, M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și N. A. TAHER, în „J. Chem. Soc.", *1940*, 979.

Scanned with OKEN Scanner

Din nefericire, ecuaţii de viteză de tip (9) sau (10) au fost verificate în foarte puţine cazuri[18,19,20,21,22] (vezi secţiunea 3.1.4).

Din cele arătate se vede că stabilirea mecanismului de reacţie prin studiu cinetic nu trebuie să se limiteze numai la stabilirea ecuaţiei de viteză.

3.1.2. Corelări de viteză de reacţie cu factori structurali

Determinarea mecanismului de reacţie prin corelarea vitezelor de reacţie cu factori structurali constă, în esenţă, în compararea constantelor de viteză (k) ale substratului, al cărui mecanism îl studiem, cu una sau mai multe constante de viteză de referinţă (k_0). Drept constante de referinţă folosesc constantele de viteză ale unor reacţii al căror mecanism a fost stabilit, sau constante de viteză calculate teoretic pe baza unui anumit model al stării de tranziţie. Oricare ar fi modalitatea în care se procedează, comparaţia are la bază relaţia a doi sau mai mulţi parametri (vezi cap. II, secţiunea 5.2). Cîteva tipuri de exemple în acest sens vor fi edificatorii.

a) Dualitatea mecanismului substituţiei nucleofile a rezultat, printre altele, dintr-o comparare de viteze de reacţie. În lucrările lor de pionierat, Ingold, Hughes şi col.[23,27] au studiat comparativ cinetica reacţiilor de substituţie a halogenurilor de alchil, R—X, în care R reprezintă o grupă metil, etil, *i*-propil sau *t*-butil. Termenii acestei serii de derivaţi (seria α) se deduc din halogenura de metil prin substituirea treptată a atomilor

[20] L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1940*, 974.
[21] M. K. CHURCH, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, N. A. TAHER, în „J. Chem. Soc.“, *1940*, 971.
[22] M. K. CHURCH, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1940*, 966.
[23] J. L. GLEAVE, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1935*, 236.
[24] E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1935*, 244.
[25] E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.“, *1935*, 255.
[26] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi U. G. SHAPIRO, în „J. Chem. Soc.“, *1936*, 225.
[27] L. C. BATEMAN, K. A. COOPER, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1940*, 925.

Scanned with OKEN Scanner

de hidrogen cu grupe metil. Din studiile cinetice efectuate s-a observat o anomalie în ceea ce privește vitezele lor de reacție. Introducerea primelor două grupe metil provoacă o scădere simțitoare a vitezelor de reacție. Introducerea celei de-a treia grupe metil, în loc să scadă mai mult viteza de reacție, o accelerează (vezi tabelul III.1). Fără a ști nimic altceva, putem deduce că în această serie intervin două mecanisme de reacție:

TABELUL III. 1

Constantele specifice relative ale hidrolizei bazice a bromurilor de alchil în alcool etilic 80% (55°) (după Bateman, Hughes și Ingold[27])

Derivat bromurat	$CH_3—Br$	$CH_3—CH_2—Br$	$(CH_3)_2CH—Br$	$(CH_3)_3C—Br$
Constantă specifică relativă	1	0,0795	0,0135	47,5

unul care este favorizat de prezența grupelor alchil la centrul de reacție și altul care este favorizat de absența acestor grupe. În plus, dacă mai ținem seama de faptul că halogenurile primare reacționează după o cinetică de ordinul doi, iar halogenura de *t*-butil după o cinetică de ordinul întîi, intervenția celor două tipuri de mecanism, SN2 și SN1, în seria α este exact dovedită.

Observația faptului că bromura de izopropil prezintă cinetică mixtă[25] (atît ordinul zero cît și ordinul întîi în reactantul nucleofil) pledează în același sens și arată totodată că schimbarea de mecanism are loc la halogenura secundară.

Datele din tabelul III. 1 reconsiderate în lumina relației Taft (vez cap. II, secțiunea 5.2.3.) ne arată că scăderii de viteză observată la bromura de etil ar trebui să-i corespundă o scădere a constantelor de viteză de cca 150 de ori pentru bromura de izopropil și de cca 2 000 de ori pentru bromura de *t*-butil. În realitate scăderea de viteză este de numai 75 de ori pentru bromura secundară iar în cazul bromurii terțiare avem o creștere de cca 50 de oria vitezei de reacție. Cu alte cuvinte, bromura de *t*-butil reacționează de 10^5 ori mai rapid decît viteza prezisă în cazul că aceasta ar reacționa printr-un mecanism comun cu bromurile primare.

Scanned with OKEN Scanner

b) Reacţiile halogenurilor şi arensulfonaţilor de alchil primari (avînd o catenă neramificată) cu reactanţi nucleofili sînt reacţii bimoleculare tipice[28-38]. Există numeroase indicaţii că şi marea majoritate a solvolizelor acestor derivaţi decurg de asemenea după un mecanism bimolecular[9,36]. Chiar în dizolvanţii cei mai favorabili reacţiilor de tip SN1 (acid formic sau acid trifluoracetic) derivaţii cei mai reactivi, ca de exemplu trifluormetilsulfonatul de etil, suferă numai reacţii bimoleculare[39,40] (vezi cap. IV, secţiunea 2.1.1).

Reacţiile acestor derivaţi pot fi considerate drept sisteme standard în determinarea mecanismelor de reacţie sau în calcularea constantelor de referinţă.

În tabelul III.2 sînt date constantele reacţiilor de acetoliză la 80°C ale unor tosilaţi de alchil. După cum se observă, termenii superiori ai *p*-toluensulfonatului de propil reacţionează practic cu aceeaşi viteză, aşa cum este de aşteptat din efectele inductive ale grupelor alchil (vezi tabelul II.6). Introducerea unui substituent sau a unei duble legături într-o poziţie mai depărtată în catenă nu modifică apreciabil viteza de reacţie.

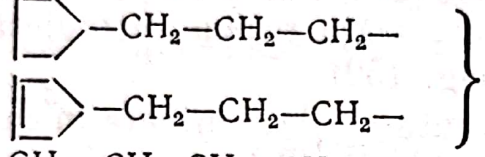
Datele tabelului ne permit să apreciem că valoarea constantei de reacţie, ρ^*, este mică şi pozitivă. Valoarea fiind însă foarte apropiată de zero, precizia corelării liniare este mică (vezi şi cap. II, secţiunea 5.2.2). Corelări liniare de tip ρ^* σ^* au fost

[28] P. B. D. De La MARE, în „J. Chem. Soc.", *1955*, 3169, 3180, 3197.
[29] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi J. D. H. MACKIE, în „J. Chem. Soc.", *1955*, 3173, 3177.
[30] L. FOWDEN, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1955*, 3187, 3193.
[31] F. AZIZ şi E. A. MOELWYN-HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1959*, 2635.
[32] R. H. BATHGATE şi E. A. MOELWYN-HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1959*, 2642.
[33] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi A. J. PARKER în „J. Chem. Soc.", *1960*, 4400.
[34] A. STREITWIESER Jr., în „J. Amer Chem. Soc.", *77*, 1117 (1955).
[35] J. J. DELPUECH, în „Bull. Soc. chim. France", *1966*, 1616.
[36] W. PRITZKOW şi K. H. SCHÖPPLER, în „Chem. Ber.", *95*, 834, (1962).
[37] F. ASINGER şi H. ECKOLDT, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *75*, 579 (1943).
[38] G. GEISELER şi F. ASINGER, în „Chem. Ber.", *90*, 1786 (1957).
[39] J. E. NORLANDER şi W. G. DEADMAN, în „Tetrahedron Letters", *1967*, 4409.
[40] A. STREITWIESER Jr., C. L. WILKINS şi E. KIEHLMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1598 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL III. 2

Acetoliza unor tosilați primari (80°C)

R în p-CH_3—C_6H_4—SO_2—OR	$10^6 k$ s^{-1}	Literatură
CH_3—	1,50	36
CH_3—CH_2—	1,57	36
CH_3—CH_2—CH_2—	0,99	36
CH_3—$(CH_2)_4$—CH_2—	~0,9[a)]	41
CH_3—$(CH_2)_5$—CH_2—	0,97	36
CH_3—$(CH_2)_6$—CH_2—	0,99	36
	~1,0[a)b)]	42
CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—	~0,6[a)c)]	36

a) Apreciate din valoarea constantei de acetoliză a p-nitrobenzensulfonatului de alchil considerînd la 80°C k-NO_2/k-CH_3 = 11,8[43]; b) după Bartlett și col.[42]; c) după Bartlett și col.[41]

observate și în cazul altor reacții de solvoliză de derivați primari[44] avînd substituenți în catena laterală (vezi tabelul III.3). După cum rezultă, constantele de reacție pot fi și negative, însă cu valori absolute mici.

Din cele arătate rezultă că reacțiile bimoleculare au constante ρ^* mici în valoare absolută; ele pot fi pozitive sau negative.

S-a arătat în alt loc (v. pag. 101) că verificarea unor relații de energie liberă este surprinzătoare, datorită numeroaselor aproximări care trebuie introduse în relațiile deduse teoretic. Verificarea acestor relații în substituția nucleofilă unimoleculară este încă și mai surprinzătoare. Într-adevăr, considerînd numai schema simplificată a acestei reacții de la pag. 137, se deduce relația:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_s}{k_s + k_{-1}} \qquad (10a)$$

[41] P. D. BARTLETT, W. D. CLOSSON și T. J. CCGDELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1308 (1965).

[42] P. D. BARTLETT, W. S. TRAHANOWSKY, D. A. BOLON și G. H. SCHMID în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1314 (1965).

[43] P. D. BARTLETT, S. BANK, R. J. CRAWFORD și G. H. SCHMID, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1288 (1965).

[44] A. STREITWIESER Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 4935 (1956).

Efectul substituenţilor din substrat trebuie să se transmită asupra tuturor constantelor individuale din (10*a*) şi această transmitere se va face într-un fel în reacţiile în care apar sarcini (k_1) şi într-un mod cu totul diferit în reacţiile în care aceste sarcini se distrug (k_{-1} respectiv k_s). Cum efectul dizolvantului asupra reacţiei dintr-o serie de substrate cu structuri similare nu poate fi prea diferit, apare foarte probabil ca logaritmul raportului $k_s/(k_{-1} + k_s)$ să nu varieze liniar cu constantele σ_x.

Faptul că se observă totuşi corelări $\rho\sigma$ în substituţii de acest gen, va fi interpretat după ce se va arăta schema completă a unor ionizări unimoleculare. (v. pag. 159)

c. Tabelul III.3 conţine şi constante ρ^* determinate în cazul solvolizelor unor derivaţi secundari şi terţiari. Se observă că aceste constante sînt negative şi mari în valoare absolută, ceea ce indică un grad mai avansat al ruperii legăturilor C—X în starea de tranziţie. Valori negative mari ale lui ρ^* sînt considerate ca un indiciu pentru solvolizele unimoleculare.

Este interesant faptul că epoxizii monosubstituiţi sau disubstituiţi (simetric sau asimetric) verifică o relaţie Taft, în care constanta de reacţie ρ^* are o valoare de cca -2[45]. O asemenea valoare ar sprijini în consecinţă un mecanism decurgînd prin ioni de carbeniu, fapt care nu este exclus de expresia ecuaţiei de viteză găsită (vezi secţiunea 3.1.1).

d) Introducerea unui rest aromatic în α faţă de centrul de reacţie ar trebui să permită o corelare cu parametrii σ-Hammett. În general aceşti derivaţi nu dau corelări σ-Hammett liniare[46]. Se obţin în schimb corelări liniare bune dacă se folosesc parametrii σ^+-Brown (vezi cap. II, secţiunea 5.2.4.). Astfel reprezentarea logaritmului constantelor de viteză a acetolizelor tosilatilor de benzil în funcţie de valorile σ^+ dă o dreaptă cu panta $\rho = -6{,}15$[47]. Ţinînd seama de ecuaţia de definiţie a parame-

[45] J. G. PRITCHARD şi F. A. LONG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2667 (1956).

[46] C. G. SWAIN şi W. P. LANGSDORF Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 2813 (1951).

[47] H. C. BROWN, R. BERNHEIMER, C. J. KIM şi S. E. SHEPPELE în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 370 (1967).

TABELUL III. 3

Corelări ρ σ* — Taft pentru unele substituții nucleofile alifatice*

Nr. crt.	Tip de reacție	ρ*
1.	$R-CH_2-OTs + AcOH$ (30°)a)b) (R=alchil)	între 0 și 0,03
2.	$R-CH_2-OTs + NaOAc$ (AcOH,110°)b)c) (R=H, CH_3, C_2H_5, C_6H_{13}, C_7H_{15})	~ +1
3.	$R-CH_2-OTs + EtOH$ (EtOH, 100°)b)d)	—0,740
4.	$R-CH_2Br + PhS^-$ (MeOH, 20°)d)	—0,606
5.	$R_2CH-OTs + AcOH$ (70°)b) c)	—2,58
	+ HCOOH (70°)g)	—3,5
	+ CF_3COOH(25°)g)	—7,05
6.	$R_2CH-OBs + AcOH$ (70—75°)d) e)	—3,49
7.	$R_1R_2C-CR_3R_4 + HOH$ (0,7 M $HClO_4$)f)	—1,95
8.	R_3C-X solvoliză în EtOH 80%, 25°d) (X=Cl, Br)	—3,29

Obs. a) după datele din tabelul 2; b) Ts=*p*−$CH_3-C_6H_4-SO_2$; c) după PRITZKOW, SCHÖPPLER., „Chem. Ber", *95*, 834 (1962); d) după STREITWIESER, Jr., J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 4935 (1956); e) Bs=*p*-Br−$C_6H_4-SO_2$; f) după J. G. PRITCHARD și F. A. LONG. „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2667 (1956); g) după P. E. PETERSEN și alții folosind factorul de transformare $\rho^* = 0{,}45\ \rho_I$

trilor σ* (vezi cap. II, secțiunea 5.2.3) valoarea de mai sus corespunde unui $\rho^* = \frac{\rho}{2{,}48} = -2{,}48$ comparabilă cu valoarea ρ* = = —2,58 (din tabelul III.3), pentru acetoliza tosilaților secundari. Acești derivați reacționează în consecință printr-un mecanism comun. Deoarece constantele de viteză se corelează cu valori σ^+, iar constanta de reacție ρ are o valoare negativă mare se deduce că solvoliza decurge după un mecanism unimolecular.

e) Valorile parametrilor de tip σ și ρ precum și parametrii

sterici (dacă este cazul, vezi cap. II, secțiunea 5.2.3) pot servi la calcularea unor constante de viteză teoretice luînd ca bază reacțiile unor derivați a căror mecanism este cunoscut[44]. Dacă valoarea determinată practic diferă destul de mult de valoarea teoretică, aceasta este un indiciu că mecanismul de reacție este diferit.

Ca exemplu să considerăm comparativ acetolizele tosilatului de izopropil și tosilatului de 1-fenil-2-propil, acesta din urmă rezultînd din primul prin introducerea în β a unei grupe fenil. Aplicînd relația Taft

$$\lg \frac{k_H}{k_{Ph}} = -\rho^* \sigma^*_{C_6H_5CH_2} \qquad (11)$$

și luînd valorile ρ^* și σ^* din tabele deducem că introducerea fenilului ar trebui să provoace o scădere a vitezei de reacție de 3,5 ori. Experimental s-a găsit[36] că scăderea este de 3,32 ori. Substituția cu fenil nu a schimbat aparent mecanismul de reacție[47a]. Aceeași scădere de viteză ar trebui să se observe și dacă introducem un fenil în poziția β din tosilatul de 2-butil. Tosilatul de 3-fenil-2-butil ionizează însă de cca 3 ori mai rapid decît tosilatul de 2-butil[48], adică viteza observată este de cca 10 ori mai mare decît viteza calculată.

Se consideră[48] totuși că introducerea unui fenil în poziția β a tosilatului de 2-butil mărește viteza de reacție de 24 de ori. S-a ajuns la această concluzie avînd în vedere că efectul inductiv al fenilului din β provoacă o scădere a constantelor de viteză de cca 8 ori[9]. Un asemenea factor de diminuare ar trebui să corespundă la o valoare ρ^* de cca −3,5. După cum se vede din tabelul III. 3 valoarea aceasta a fost într-adevăr găsită în cazul brosilaților; în cazul tosilaților valoarea ρ^* a fost însă mai mică. Trebuie de asemenea menționat faptul că un factor de diminuare similar a fost dedus de Winstein[49] pe o cale diferită.

Mai interesantă este comportarea tosilaților de 2-aril-etil. Tosilatul de 2-fenil-etil suferă o acetoliză la 75° de cca 3 ori mai încet decît tosilatul de etil[6], în acord cu raportul dedus din relația (11). Acetolizele tosilaților de 2-aril-etil nu satisfac însă nici relația $\rho\sigma$ - Hammett nici relația $\rho\sigma^+$ - Brown[47]; în cazul corelării vitezelor de reacție cu parametrii σ^+, vitezele pre-

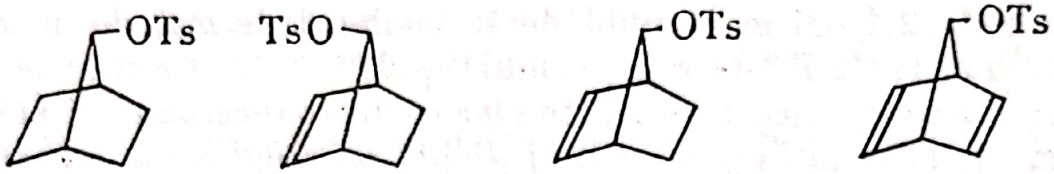
[47a] V. totuși p. citat[187b].
[48] D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3767 (1964).

zise pentru derivații *p*-metil și *p*-metoxi sînt prea mici iar în corelarea cu parametrii σ^+ vitezele pentru acești derivați sînt prea mari. În fine, tosilatul de 2-fenil-etil reacționează în acid formic de 2,1 ori mai rapid decît tosilatul de etil iar în acid trifluoracetic la 75° de 3040 ori mai rapid,[39,50]. Aceste cifre denotă o schimbare de mecanism. Este clar că introducerea unui nucleu aromatic în poziția β a restului alchil produce o schimbare de mecanism în care nucleul aromatic este probabil direct implicat (vezi cap. IV). Există și interpretări alternative ale factorilor de accelerare observați[51] (vezi pag. 233).

f) Tabelul III.2 arată că introducerea unei duble legături provoacă, în general, o scădere a vitezelor de reacție în raport cu compusul saturat și că această scădere depinde de distanța la care este plasată dubla legătură. Comparîndu-se vitezele de solvoliză ale *p*-nitrobenzensulfonatului de 2-ciclopentiletil cu cele ale *p*-nitrobenzensulfonatului de 2-(3-ciclopentenil)-etil se constată însă că acesta din urmă reacționează în solvolize mai rapid decît compusul saturat. Viteza de reacție este astfel de 6 ori mai mare în etanol apos, de 70 de ori mai mare în acid acetic și de cca 640 de ori mai mare în acid formic[43]. Reacția nu poate fi un proces obișnuit, deoarece oricare ar fi valoarea lui ρ^* în aceste reacții, raportul reactivităților nu poate fi mai mare decît unitatea ($\sigma_{sat} - \sigma_{nesat} \cong 0$·). Este clar că, în cursul solvolizei acestor derivați, dubla legătură este aceea care participă la reacție. Mai convingătoare în acest sens sînt acetolizele *p*-toluensulfonaților de 7-norbornenil[52,53] (*6* și *7*) și 7-norbornadienil[54]

[49] S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SHREIBER și J. CORSE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 1113 (1952).
[50] J. E. NORDLANDER și W. G. DEADMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1590 (1968).
[51] H. C. BROWN, K. J. MORGAN și F. J. CHLOUPEK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2137 (1965).
[52] S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON, R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 4183 (1955).
[53] S. WINSTEIN și M. SHATAVSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 592 (1956).
[54] S. WINSTEIN și C. ORDRENNEAU, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2084 (1960).

(*8*) în comparaţie cu acetoliza *p*-toluensulfonatului de 7-norbornil (*5*), ale căror viteze relative variază după cum urmează:



5	*6*	*7*	*8*
1	10^4	10^{11}	10^{14}

Este interesant de menţionat că în hidroliza bromciclopentanului şi 4-bromciclopentenei (analogii monociclici ai derivaţilor de norbornil) s-a observat că bromura saturată reacţionează de cca 4 ori mai rapid decît cea nesaturată[55]. La derivaţii de norbornil deci, mecanismul de reacţie trebuie să fie diferit atît de mecanismul unimolecular simplu, cît şi de mecanismul bimolecular.

g) În cursul substituţiilor nucleofile unimoleculare hibridizarea la atomul C_α variază de la sp^3 la sp^2. Acelaşi gen de variaţie este asociat cu frecvenţa de vibraţie a grupei carbonil ($\nu_{c=o}$). Nu este deci de mirare că între vitezele relative de solvoliză ale tosilaţilor secundari (RR'CH — OTs) şi frecvenţele de vibraţie ale grupei carbonil din cetonele corespunzătoare (RR'CO) s-a putut stabili o relaţie liniară[56] a cărei precizie este uimitoare, deşi intervalul de variaţie a vitezelor relative este de ordinul 10^{10}. Se consideră că acei derivaţi care nu satisfac relaţia aceasta reacţionează printr-un mecanism diferit de reacţie. Excepţie la această regulă fac compuşii posedînd grupe vecine capabile să reacţioneze la centrul de reacţie (vezi cap. IV, secţiunea 3) care dau în toate cazurile viteze mai mari decît viteza corespunzătoare calculată din dreapta $\lg k_{rel}$ funcţie de ν_{co}[56,57,58].

h) Derivaţii carbonilici pot fi consideraţi drept ioni de carbeniu stabilizaţi[59]. Reducerea derivaţilor carbonilici cu $NaBH_4$

[55] P. D. BARTLETT şi M. R. RICE, în „J. Org. Chem.", *28*, 3351 (1963).
[56] C. S. FOOTE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1853 (1964).
[57] P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1854 (1964).
[58] P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1856 (1964).
[59] H. C. BROWN, R. BERNHEIMER şi K. J. MORGAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1280 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

este similară reacției de captare a ionilor de carbeniu de către $NaBH_4$[60]. Este deci de așteptat ca și între vitezele de solvoliză unimoleculară ale derivaților de tip RR'CHX și vitezele reacției de reducere a grupei carbonil cu ioni de hidrură să se poată stabili o relație liniară de energie liberă. Acest fapt a fost confirmat de mai multe lucrări[47,60,61]. Se consideră[47] că ori de cîte ori se pot stabili asemenea relații cu derivații carbonilici corespunzători[59] aceasta este o dovadă în sprijinul intervenției unei solvolize normale (asupra acestui punct vezi și discuțiile de la pag. 539).

i) Vitezele relative ale reacțiilor de solvoliză pot fi calculate prin metode semiempirice rezonabile care dau uneori concordanțe destul de bune cu valorile determinate[57].

Pentru aceasta se consideră că viteza relativă în raport cu un substrat standard (de ex. tosilatul de ciclohexil) este determinată de patru factori[57]. Unul dintre acești factori (și cel mai important) reflectă tensiunea în unghiul C—C—C și poate fi apreciat din

frecvența grupei carbonil a cetonei corespunzătoare. Factorul următor este cel de tensiune torsională. Ceilalți doi factori, anume tensiunea introdusă în grupe indirect legate între ele, precum și factorul determinat de efectele polare, se consideră că joacă un rol mai puțin important. Din nou, o valoare a vitezelor relative de solvoliză mai mare decît valoarea calculată este considerată drept o indicație pentru participarea grupelor vecine[58].

3.1.3. Corelări de viteză de reacție cu factori externi. Dizolvant

Dizolvantul poate modifica vitezele reacțiilor chimice și prin aceasta și mecanismul de reacție. Efectele dizolvantului asupra vitezelor reacțiilor chimice se pot trata teoretic[62], stabilindu-se relații matematice între constantele de viteză și caracteristicile mediului. Astfel, constanta de viteză pentru o deplasare nucleofilă de tipul:

[60] H. C. BROWN și H. M. BELL, în „J. Org. Chem.", *27*, 1928 (1962).
[61] H. C. BROWN și K. ICHIKOWA, în „Tetrahedron", *1*, 221 (1957).
[62] E. S. AMIS, *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanism*, Academic Press, New York, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

$$Y:^- + R{-}X \longrightarrow \overset{\delta-}{[Y} \ldots . R \ldots . \overset{\delta-}{X}] \longrightarrow Y{-}R + X^-$$

Stare de tranziție

poate fi scrisă

$$k = \frac{kT}{h} K^{\neq} = \frac{kT}{h} \frac{C^{\neq}}{C_{RX} C_{Y^-}} \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_{RX}\, \gamma_{Y^-}}$$

sau

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \ln \frac{C_{RX}\, C_{Y^-}}{C^{\neq}} - \ln \frac{\gamma_{RX}\, \gamma_{Y^-}}{\gamma^{\neq}} = \tag{12}$$

$$= \ln k_0 - \ln \frac{\gamma_{RX}\, \gamma_{Y^-}}{\gamma^{\neq}},$$

în care $C^{\neq}$, $\gamma^{\neq}$ sînt concentrația, respectiv coeficientul de activitate al stării de tranziție, C_{Y^-}, C_{RX} — concentrațiile reactantului și substratului, γ_{Y^-}, γ_{RX} — coeficienții de activitate, k_0 — constanta de viteză pentru cazul în care coeficienții de activitate sînt egali cu unitatea.

Raportul coeficienților de activitate este pe de altă parte corelat cu constanta dielectrică a mediului.

Rezultă că mediul de reacție poate influența prin constanta sa dielectrică vitezele de reacție. Constanta dielectrică nu este însă singura însușire a dizolvantului care influențează viteza unei deplasări nucleofile. Observații în acest sens au fost făcute încă de foarte multă vreme[63].

Ingold, Hughes și col.[64,65] consideră că efectul polarității dizolvantului asupra vitezelor reacțiilor de substituție nucleofilă este condiționat de natura stării de tranziție respective. Reacțiile la care, în starea de tranziție, sarcinile inițiale sînt în curs de dispariție sau sînt dispersate vor fi întîrziate de creșterea polarității dizolvantului, în timp ce reacțiile în care în starea de tranziție apar sarcini vor fi accelerate puternic de creșterea polarității dizolvantului. Polaritatea dizolvantului va influența în consecință mai puternic reacțiile unimoleculare decît reacțiile

[63] N. MENSHUTKIN, în „Z. physik. chem.", *5*, 589 (1890).
[64] E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1935*, 244.
[65] K. A. COOPER, M. L. DHAR, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, B. J. Mac NULTY și L. I. WOLF, în „J. Chem. Soc.", 1948, 2043.

Scanned with OKEN Scanner

bimoleculare. Cu toate acestea, ionizările unimoleculare nu pot fi explicate numai prin polaritatea mediului. Apare inexplicabilă observaţia că reacţiile unimoleculare au loc cu uşurinţă în acid acetic şi nu în dimetilformamidă, deşi constanta dielectrică a acesteia este de cca 6 ori mai mare decît a acidului acetic (vezi tabelul III.4). Precizarea rolului dizolvantului în ionizările unimoleculare nu a fost posibilă decît în momentul în care solvolizele au fost studiate în medii aprotice cu un adaos controlat de solvent protic (apă, alcool etc.) Astfel Bartlett şi Nebel[66], studiind solvoliza bromurii de *p*-metoxibenzhidril în nitrobenzen cu adaos de metanol au constatat că ecuaţia de viteză este redată de expresia:

$$-\frac{dRBr}{dt} = k_1[RBr] + k_2[RBr][MeOH]. \qquad (13)$$

Acest rezultat este interpretat în sensul că dizolvantul protic uşurează ionizarea unimoleculară solvatînd, prin formare de legături de hidrogen, anionul expulzat.

$$R - X + HOR \longrightarrow [R\ldots X\ldots HOR] \longrightarrow R^+ + X^- \ldots HOR$$

9

Stare de tranziţie

Studii sistematice în acelaşi sens au fost efectuate mai tîrziu de Gelles, Hughes şi Ingold[67], care au studiat solvolizele halogenurilor de alchil terţiare în nitrometan cu adaos de dizolvanţi hidroxilici (apă, alcool, fenoli). Adaosul de dizolvant hidroxilic măreşte viteza de reacţie. Mărirea de viteză nu este însă proporţională cu caracterul nucleofil al dizolvantului hidroxilic ($H_2O \gg PhOH$), ci depinde de aciditatea acestuia ($PhOH > H_2O$), adică de uşurinţa cu care acesta poate forma legături de hidrogen. Un fapt la fel de interesant a fost apoi semnalat de Swain[14] care, studiind reacţia clorurii de trifenilmetil cu metanol în benzen, a observat o cinetică de ordinul trei:

$$-\frac{dRCl}{dt} = k_3[RCl][CH_3OH]^2. \qquad (14)$$

[66] P. D. BARTLETT şi R. W. NEBEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62* 1345 (1940).

[67] E. GELLES, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 2918.

Scanned with OKEN Scanner

Adăugarea de fenol la amestecul de reacţie duce la înlocuirea *unei singure* molecule de metanol din ecuaţia (14) cu o moleculă de fenol, viteza de reacţie mărindu-se în acelaşi timp. Interpretarea lui Swain este că în substituţia nucleofilă unimoleculară ruperea legăturii este asistată de dizolvantul protic printr-un efect de „tragere" a grupei deplasate şi un efect de „împingere" la atomul de carbon *(push-pull-mechanism)*. Cinetica de ordin trei menţionată mai sus a fost contestată mai tîrziu[17] şi reconfirmată de Swain[68], printr-un studiu amănunţit, folosind cantităţi foarte mici de metanol cu oxigen marcat.

Proprietăţile acide ale dizolvanţilor par a fi hotărîtoare în reacţiile de solvoliză unimoleculare. Semnificativ în acest sens sînt valorile constantelor ρ^* (vezi tabelul III.3). Astfel în solvo-

TABELUL III. 4

Proprietăţile polare şi acide ale unor dizolvanţi

Dizolvant	Constanta dielectrică ε [a)]	pK_a [b)]	Dizolvant	Constanta dielectrică ε [a)]	pK_a [b)]
N-metilformamidă	190,5	—	Etanol	25,1	17
Acid cianhidric	115	—	Acetonă	21,2 [c)]	20
Acid sulfuric	110	—3	Alc. *n*—butilic	17,8	—
Formamidă	109	—	Amoniac	17,3	35
Apă	80,4	14	Bioxid de sulf	14,1	—
Acid fluorhidric	84	3	Alc. *t*—butilic	10,9	19
Acid formic	57,9	3,75	Ac. trifluoracetic	8,32 [c)]	cca —3
N,N—dimetilformamidă	37,6	—	Ac. acetic	6,15	4,75
Nitrometan	37,5	10,2	Eter etilic	4,34	—
Acetonitril	37,5	—	Benzen	2,28	—
Metanol	33,6	16	*n*—hexan	1,89	—

a) La 20°; în mare parte după J. HINE „Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Comp., New York, 1962, p. 39; b) în mare parte după R. P. BELL, „The Proton in Chemistry", Methuen, 1959; c) după E. L. MACKOR, P. J. SMIT şi J. H. VAN DER WAALS, „Trans. Faraday Soc.", *53*, 1309 (1957).

[68] C. G. SWAIN, E. E. PEGUES, în „J. Amer. Soc.", *80*, 812 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

liza tosilaţilor secundari, ρ^* are o valoare de −2,58 în acid acetic[36] şi −7,05 în acid trifluoracetic[69]. Aceşti doi dizolvanţi au constante dielectrice apropiate, diferă însă foarte mult prin aciditățile lor (vezi tabelul III.4). Este interesant faptul că aciditatea dizolvantului are un efect defavorabil în reacţiile bimoleculare. Astfel solvoliza tosilatului de etil (la 75°) decurge de 7,3 ori mai încet în acid trifluoracetic decît în acid acetic, în timp ce tosilatul de 2-feniletil reacţionează de cca 1000 de ori mai rapid în dizolvantul mai acid[51]. Aciditatea dizolvantului nu pare însă să intervină în solvolizele bimoleculare în acid formic faţă de acid acetic[40].

Vitezele reacţiilor de substituţie nucleofilă bimoleculare sînt guvernate de accesibilitatea reactantului la centrul de reacţie. Cu cît un reactant nucleofil este mai solvatat, cu atît accesibilitatea acestui reactant la centrul de reacţie va fi mai dificilă. Majoritatea reactanţilor nucleofili sînt specii anionice. Este de aşteptat ca aceste specii să fie puternic solvatate prin legături de hidrogen. S-a putut demonstra într-adevăr că vitezele reacţiilor bimoleculare variază imens cînd se trece de la un dizolvant protic la un dizolvant aprotic dipolar[70,71] (vezi tabelul III.5).

TABELUL III. 5

Vitezele relative ale reacţiei de deplasare: $CH_3I + Li^+Cl^- \rightleftharpoons CH_3Cl + Li^+I^-$ *în diverşi dizolvanţi*[70]

Dizolvant	CH_3OH	H_2NCHO	$CH_3NH\text{-}CHO$	$(CH_3)_2NCHO$	$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$	$(CH_3)_2N\text{-}CO\text{-}CH_3$
Viteza relativă	1	12	45	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}6 \cdot 10^6$	$7{,}4 \cdot 10^6$

Din cele arătate rezultă că viteza unei deplasări nucleofile este influenţată de dizolvant prin puterea de ionizare şi nucleofilicitatea acestuia.

Dependenţa constantelor de viteză de aceste însuşiri ale dizolvantului poate fi redată prin ecuaţia (15):

[69] P. E. PETERSEN, R. E. KELLEY, Jr., R. BELLOLI şi K. A. SIPP, în „J. Amer. chem. Soc.", *87*, 5169 (1965).
[70] A. J. PARKER, în „Quart. Rev.", *16*, 163 (1962).
[71] B. TSCHOUBAR, în „Bull. Soc. chim. France", *1964*, 2069.

Scanned with OKEN Scanner

$$d \lg k = \left(\frac{\partial \lg k}{\partial Y}\right)_N dY + \left(\frac{\partial \lg k}{\partial N}\right)_Y dN. \qquad (15)$$

Primul termen al ecuației reprezintă variația constantelor de viteză cu puterea de ionizare, Y, a dizolvantului, iar ultimul termen, variația constantelor de viteză cu puterea nucleofilă a dizolvantului. Întrucît în multe tipuri de reacții unimoleculare, constanta de viteză nu depinde de nucleofilicitatea dizolvantului, ultimul termen poate fi neglijat. În acest caz notînd cu m termenul $(\partial \lg k/\partial Y)_N$, ecuația (15) dă prin integrare *ecuația* mY a lui Grunwald și Winstein[72]:

$$\lg \frac{k}{k_0} = mY, \qquad (16)$$

în care k este constanta de viteză într-un anumit dizolvant, k_0 — constanta de viteză într-un dizolvant de referință, iar m măsoară susceptibilitatea substratului la puterea de ionizare a mediului.

Pentru definirea valorilor Y se ia drept substrat de referință ($m \equiv 1$) clorura de *t*-butil iar drept dizolvant de referință (Y = = 0,000) alcoolul etilic apos de 80%. Măsurarea constantelor de viteză ale acesteia în alcool etilic apos de 80% și în diverse amestecuri de dizolvanți, la 25°, permite prin aplicarea relației (16) să se determine valorile Y (tabelul III.6).

Mecanismele care verifică relația (16) sînt denumite de autori „mecanisme limită".

Relația mY a lui Grunwald și Winstein este un exemplu de relație liniară de energie liberă (vezi cap. II, secțiunea 5). Reprezentarea lui lg k în funcție de valorile Y ale unei anumite perechi de dizolvanți duce la o dreaptă în caz că mecanismul este constant în acești dizolvanți. Panta dreptei obținute este m. Valori m subunitare mici (0,1—0,5) corespund unor solvolize bimoleculare, în timp ce valori m în jur de 1 corespund solvolizelor unimoleculare[9]. Trebuie menționat faptul că vitezele de reacție în două sisteme diferite de solvenți avînd același Y nu sînt egale. Reprezentarea lui lg k în funcție de valorile Y pentru mai multe perechi de dizolvanți duce la linii drepte, mai mult sau mai puțin paralele. Discutarea implicațiilor pe

[72] E. GRUNWALD și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70* 846 (1948).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL III. 6

Valori Y[73]

Sistem solvent A—B	Vol % A	Y
Alcool etilic-apă	100	—2,033
	95	—1,285
	90	—0,747
	80	0,000
	60	1,124
	40	2,196
	20	3,051
	0	3,493
Metanol-apă	100	—1,090
	80	0,381
	60	1,492
	40	2,391
	20	3,025
Acid formic-apă	100	2,054
	50	2,644
	25	3,100
Acid acetic-apă	100 %	—1,650
	2,00 M H_2O	—0,863
	8,00 M H_2O	+0,193
	16,00 M H_2O	0,984
	50 %	1,938
	25	2,843
Acetonă-apă	95,2	—2,76
	90	—1,856
	80	—0,673
	70	+0,130
	60	0,796
	50	1,394
	40	1,981
	20	2,913

[73] A. H. FAINBERG şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2770 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

care le are relația mY este obiectul mai multor lucrări ale lui Winstein și Fainberg[74–77].

Pentru reacțiile la care nucleofilicitatea dizolvantului nu poate fi neglijată, ar fi necesară stabilirea unor ecuații de patru parametri în acord cu ecuația (15). Deși se cunosc asemenea ecuații[62], stabilirea celor patru parametri precum și verificarea experimentală a acestora este dificilă. În acest caz, aprecieri asupra susceptibilității substratului la nucleofilicitatea dizolvantului se pot obține din determinări în dizolvanți cu aceeași putere de ionizare (Y), dar cu nucleofilicități diferite. Asemenea aprecieri se pot obține din raportul $k_{\text{alcool apos}}/k_{\text{RCOOH}}$(R = H sau CH_3) în care $k_{\text{alcool apos}}$ este constanta de viteză a substratului studiat într-o soluție de etanol apos a cărui Y este egal cu al dizolvantului carboxilic, RCOOH, în care se măsoară k_{RCOOH}. Asemenea valori pentru unele substrate sînt date în tabelul III.7. Acest raport nu depășește valoarea 10 pentru derivații secundari și terțiari, adică pentru substrate care reacționează de preferință prin mecanism unimolecular, în timp ce pentru derivați primari poate ajunge chiar la 200. Valoarea raportului $k_{\text{alcool apos}}/k_{\text{RCOOH}}$ servește deci drept criteriu de mecanism întocmai ca și relația mY.

Se cunosc și alte tipuri de corelări ale vitezelor de reacție cu puterea de solvatare a dizolvantului[78,79] și s-a demonstrat[80] că acestea nu diferă în principiu de relația (15) discutată. Corelările liniare de tip mY sînt importante pentru mecanismele unimoleculare (asistate și neasistate). Pentru reacțiile bimoleculare sînt importante corelări bazate pe relații de tip (12) care vor fi discutate mai pe larg în secțiunea 3.1.5.

[74] A. H. FAINBERG și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1597 (1957).
[75] A. H. FAINBERG și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1602 (1957).
[76] A. H. FAINBERG și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1608 (1957).
[77] S. WINSTEIN, A. H. FAINBERG și E. GRUNWALD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 4146 (1957).
[78] E. M. KOSOWER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 3253 (1958).
[79] E. M. KOSOWER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 3267 (1958).
[80] S. G. SMITH, A. H. FAINBERG și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 618 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL III. 7

Valori $k_{\text{alcool apos}}/k_{\text{RCOOH}}$[a)]

Compus	Temperatură	$k_{\text{alcool apos}}/k_{\text{RCOOH}}$	
		R=H	R=CH_3
CH_3Br	50	200	—
CH_3OTs	25	55	97
C_2H_5OTs	50	18	80
$CH_3OSO_2CF_3$	25	—	79[b)]
$2-C_5H_{11}-OTs$	58,2	0,4	4
t-C_4H_9	25	10	—

a) În mare parte după A. STREITWIESER JR.[9]
b) după A. STREITWIESER JR., C. L. WILKINS şi E. KIEHLMANN[40]

3.1.4. Corelări de viteză de reacţie cu factori externi. Efecte saline

Adaosul unei sări într-un mediu de reacţie poate modifica vitezele de reacţie (uneori şi mecanismele) în mai multe moduri. Adaosul de electrolit modifică în primul rînd tăria ionică a mediului, μ, definită prin relaţia:

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2, \tag{17}$$

în care C_i este concentraţia unei specii ionice, iar Z_i — numărul sarcinii speciei ionice i.

Creşterea tăriei ionice modifică coeficienţii de activitate; la tării ionice joase, în apă, relaţia între tăria ionică şi coeficienţii de activitate este dată aproximativ de ecuaţia (18):

$$\lg \gamma_c = -aZ_i^2 \sqrt{\mu}, \tag{18}$$

în care a este panta limită Debye-Hückel:

$$a = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \tag{19}$$

ε = constanta dielectrică.

Viteza de reacţie în substituţiile nucleofile fiind legată de coeficienţii de activitate prin relaţia (12), modificările acestora se vor reflecta şi asupra vitezei. Creşterea vitezei de reacţie prin mărirea concentraţiei unui reactant nucleofil poate fi deci şi rezultatul creşterii constantei de viteză (care nu ar trebui să depindă de concentraţie) provocată de modificarea tăriei ionice a mediului. Din această cauză măsurătorile cinetice se efectuează de obicei la tării ionice constante, prin adaosul unui electrolit puternic, nereactiv faţă de substrat. Tăria ionică a mediului, pe de altă parte, este strîns legată de polaritatea acestuia, în sensul că o creştere a tăriei ionice duce la o creştere a polarităţii; aceasta va afecta, conform celor arătate în paragraful precedent, în primul rînd reacţiile în care apar sau dispar sarcini în starea de tranziţie. Efectele saline cauzate de creşterea tăriei ionice a mediului se numesc *efecte saline primare* sau *efecte saline normale*. Relaţiile (18) şi (12) arată că logaritmul constantei de viteză observate ar trebui să varieze liniar cu rădăcina pătrată a tăriei ionice a sistemului. Bateman, Church, Hughes, Ingold şi Taher[19] au găsit că în solvolizele unimoleculare în acetonă apoasă logaritmul constantei de viteză variază liniar cu puterea întîia a tăriei ionice:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{0{,}912 \cdot 10^{16}}{(T)^3}\sigma\mu, \qquad (20)$$

în care k_0 este viteza reacţiei în absenţa electrolitului, iar σ — o mărime experimentală care are dimensiunea unei lungimi şi reprezintă dipolmomentul stării de tranziţie.

Fainberg şi Winstein[81,82] au constatat că pentru multe reacţii unimoleculare variaţia lui k este liniară cu concentraţia electrolitului adăugat:

$$k = k_0(1 + b[Z]), \qquad (21)$$

în care Z este concentraţia electrolitului, iar b — o constantă care măsoară efectul salin.

Deşi relaţiile (12), (18) şi (20) sînt deduse din considerente teoretice, iar relaţia (21) este stabilită empiric, această ecuaţie

[81] A. H. FAINBERG şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2763, 2780 (1956).
[82] A. H. FAINBERG, G. C. ROBINSON şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2777 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

este mult mai utilă. Astfel din relația (20) de ex. s-ar deduce că adaosul oricărei sări monovalente (nereactivă față de substrat) ar trebui să aibă același efect asupra vitezei de reacție, tăria ionică depinzînd doar de concentrația și sarcina speciilor ionice respective. În realitate, efectul produs de electroliți depinde și de natura acestora, ceea ce este ilustrat mai bine prin relația (21). Într-adevăr după cum rezultă din tabelul III.8, valoarea

TABELUL III. 8

Valori observate ale constantei de efect salin „b" în reacții desolvoliză (după Winstein și col.[81–84])

Electrolit	*b*	Observații
$LiClO_4$	28—30	Acetoliza arsensulfonaților de colesteril
	37—38	Acetoliza brosilatului de 2-exonorbornil, tosilatului de benzil etc.
	12	Acetoliza brosilatului de 2 (2,4—dimetoxifenil)—etil
$HClO_4$	28	Acetoliza tosilatului de colesteril
LiOAc	2—3	Acetoliza tosilatului de colesteril și 2 (2,4—dimetoxifenil) —etil, tosilatului de pinacolil etc.
	1,2	Acetoliza tosilatului de benzil
HOTs, LiOTs	3,4	Acetoliza tosilatului de pinacolil, tosilatului de benzil

lui *b* depinde de natura sării și uneori chiar de tipul substratului. Se vede astfel că percloratul de litiu, o sare monovalentă, are un efect salin mult mai puternic decît acetatul și tosilatul de litiu, de asemenea monovalente. Relația (20), a cărei aplicabilitate a fost pusă la îndoială[85], pare a fi restrînsă pînă în prezent numai la acetolize, adică la medii cu constantă dielectrică mică (vezi tabelul III.4), la care agregatele ionice superioare joacă un rol important (vezi secțiunea 3.1.5).

[83] A. H. FAINBERG și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2767 (1956).
[84] S. WINSTEIN și E. CLIPPINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2784 (1956).
[85] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. F. MOK, S. PATAI și Y. POCKER, în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1265.

Scanned with OKEN Scanner

Bateman, Church, Hughes, Ingold și Taher[19] au arătat că pe parcursul unei reacții de solvoliză, ca rezultat al expulzării lui X, tăria ionică a sistemului variază. Peste efectul salin normal produs de grupa expulzată se poate suprapune un *efect al legii maselor*, mai ușor observabil dacă se adaugă intenționat o sare MX la începutul reacției (efect de ion comun). Suprapunerea celor două efecte, depinzînd de natura substratului, poate să ducă la o depresiune, o accelerare sau un efect neobservabil, asupra vitezelor de reacție. Cîteva exemple interesante sînt prezentate în tabelul III.9. Se observă astfel că efectul legii maselor este complet absent la bromura de *t*-butil în acetonă apoasă. La halogenurile de benzil efectul observat depinde de natura dizolvantului și de natura grupei deplasate. În cazul clorurii de benzhidril în acetonă de 90%, constantele vitezelor de reacție cresc vizibil pe parcursul reacției pentru ca în acetonă mai apoasă (80%) constantele să prezinte o variație nesemnificativă. La bromura de benzhidril însă apare vizibil efectul legii maselor, iar la sistemul *p,p'*-dimetildifenilmetil, efectul este puternic chiar la clorura respectivă în dizolvantul cel mai puțin apos.

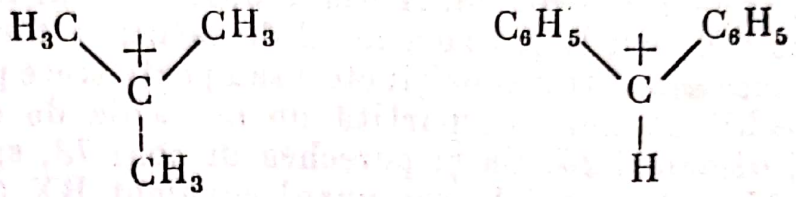
TABELUL III. 9

Variația constantelor de viteză unimoleculare integrate (s^{-1}) funcție de conversie

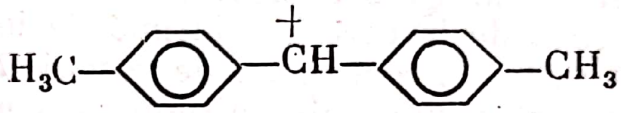
				t—BuBr în acetonă 90%, 50° a)					
Conversie %	9,9	18,9	27,3	38,9	49,2	59,0	74,4	83,5	91,0
$10^5 k_1$	19,3	19,4	19,7	20,5	20,5	21,2	21,7	22,2	23,0
				$(C_6H_5)_2CHCl$ 90% acetonă, 50° b)					
Conversie %	10,1	19,5	31,7	39,5	50,4	61,5	76,0		
$10^5 k_1$	5,94	6,05	6,07	6,05	6,30	6,67	6,83		
				$(C_6H_5)_2CHCl$ 80% acetonă, 25° b)					
Conversie %	13,3	21,8	30,0	46,2	53,5	62,0			
$10^4 k_1$	7,24	7,32	7,34	7,32	7,35	7,36			
				$(C_6H_5)_2$ CHBr 80% acetonă, 25° b)					
Conversie %	19,2	28,6	38,0	46,2	65,7	73,8	80,8		
$10^5 k_1$	178	173	174	172	169	172	167		
				$(CH_3C_6H_4)_2$ CHCl 90% acetonă, 0° c)					
Conversie %	8,0	16,2	27,0	37,5	48,9	57,0	69,2	79,7	
$10^5 k_1$	8,68	8,30	7,83	7,53	7,33	7,05	6,87	6,70	

a) după L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, „J. Chem. Soc.", *1940*. 960; b) după M. J. CHURCH, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, „J. Chem. Soc.", *1940*, 966; c) după L. C. BATEMAN, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, „J. Chem. Soc.", *1940*, 974.

Explicația acestor fapte se găsește în natura diferită a celor trei ioni de carbeniu care apar în reacțiile discutate.



10 *11*



12

Ionul *12* fiind cel mai stabil, efectul de lege a masei este cel mai vizibil la clorura *p,p'*-dimetilbenzhidril. Punerea în evidență a efectului legii maselor este una dintre dovezile cinetice cele mai convingătoare în favoarea mecanismului unimolecular. Dacă există posibilitatea să se calculeze și efectul salin normal produs de ionul comun, atunci se poate calcula coeficientul α din relația (10). Cîteva valori tipice ale acestui coeficient sînt: zero pentru bromura de *t*-butil, 10 pentru clorura de benzhidril, 60 pentru bromura de benzhidril, 74 pentru clorura de *p,p'*-dimetilbenzhidril[19] și $3 \cdot 10^3$ pentru clorura de trifenilmetil[86]. Coeficientul α, măsurînd abilitatea ionului de carbeniu în a discerne între reactanți nucleofili diferiți, este astfel o măsură a stabilității ionului de carbeniu.

Relația (10) este dedusă din mecanismul de reacție redat prin ecuațiile (3). Winstein, Clippinger, Fainberg, Heck și Robinson[87] au arătat că acest mecanism nu poate fi decît o simplificare a unui mecanism mai general, valabil în orice fel de mediu:

$$R - X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ X^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R^+ // X^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^- \qquad (22)$$

13	*14*	*15*
Pereche intimă de ioni	Pereche de ioni despărțită de molecule de dizolvant	Ioni disociați
↓	↓	↓
Produși	Produși	Produși

[86] C. G. SWAIN, C. B. SCOTT și K. H. LOHMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 136 (1953).

[87] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK și G. C. ROBINSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 328 (1956).

Mecanismul (22) face distincție între *ionizare* și *disociere*. Prima treaptă a unui proces unimolecular este ionizarea ducînd la o *pereche intimă de ioni*, *13*. Aceasta poate reveni la un compus covalent RX, sau R′X (dacă ionul de carbeniu din perechea de ioni *13* poate suferi transpoziții etc.) sau poate trece prin intermediul perechii de ioni, despărțită de molecule de dizolvant, *14*, în ionii disociați *15*. Ca și perechea de ioni *13*, speciile ionice, *14* și *15*, pot reveni la compusul covalent RX (sau R′X) sau pot reacționa rapid cu solventul pentru a forma produși de reacție. Revenirea de la perechea intimă de ioni se numește *întoarcere internă (internal return)* iar de la ionii *14* și *15* *întoarcere externă (external return)*. Mecanismul (22) a fost pus în evidență prin *efectul salin special*. Astfel Fainberg și Winstein[83] au observat că adaosul de cantități variabile de perclorat de litiu la acetoliza 2-(*o*- sau *p*)-anisiletil-*p*-toluensulfonaților produce, la concentrații mici de $LiClO_4$, variații mari ale vitezelor de reacție (neliniare), în timp ce la concentrații mari de $LiClO_4$ aceste variații sînt mai mici și liniare, ele putînd fi redate de o ecuație de tip (21). Mai interesantă este însă solvoliza tosilatului și brosilatului de 3-*p*-anisil-2-butil[88] optic activi. Viteza de acetoliză a acestor derivați poate fi urmărită polarimetric și titrimetric. Constanta de viteză polarimetrică măsurînd ionizarea (k_1) este întotdeauna mai mare decît constanta titrimetrică k_t) care măsoară viteza de formare a produșilor. Aceasta din urmă este influențată de întoarcerile interne și externe. Adaosul de perclorat de litiu influențează diferit cele două constante de viteză (vezi fig. III.2). În determinarea polarimetrică se observă o creștere liniară a constantelor de viteză pe tot intervalul studiat. În determinarea titrimetrică, inițial se observă o creștere foarte puternică a constantelor de viteză, după care variația devine liniară și aproximativ paralelă cu variația constantelor determinate polarimetric.

Constanta de viteză polarimetrică, k_1, măsurînd ionizarea, nu poate fi influențată de adaosul de $LiClO_4$ decît prin efectul salin normal. Constanta titrimetrică este inițial influențată puternic de adaosul de perclorat de litiu prin suprimarea revenirii externe din perechea de ioni *14* și ionii disociați *15*; aceasta se datorește faptului că percloratul de litiu poate forma reversibil

[88] S. WINSTEIN și G. C. ROBINSON, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *80* 169 (1958).

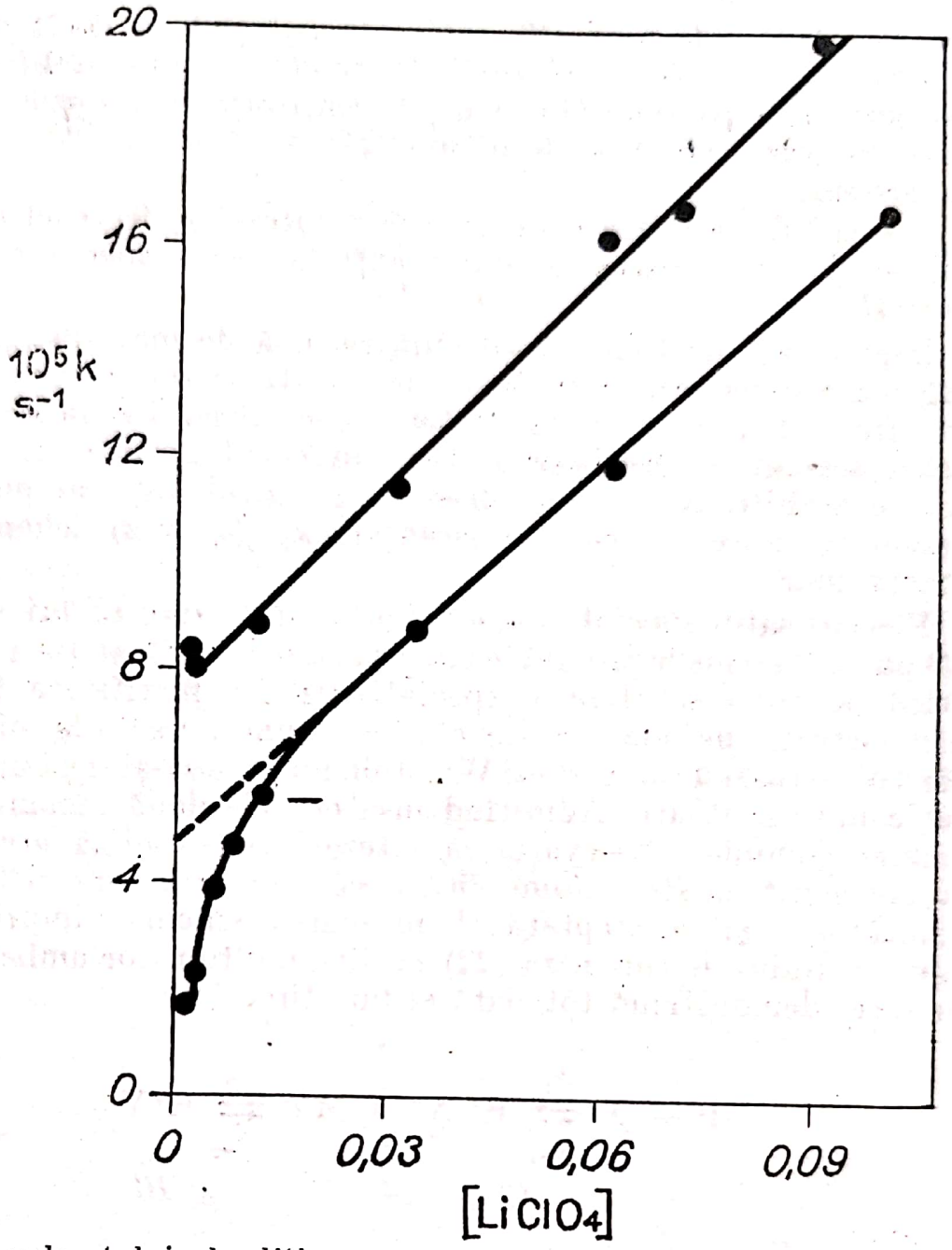


FIG. III.2
Efectul percloratului de litiu asupra acetolizei *treo*-3-*p*-anis-2-butil-*p*-brombenzensulfonatului la 25°C (după Winstein şi Robinson[88])

cu specia *14* o nouă pereche de ioni despărţită de molecule de dizolvant, *16*:

$$\underset{}{LiClO_4} + \underset{14}{R^+ // X^-} \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{16}{R^+ // ClO_4^-} + LiX$$

Scanned with OKEN Scanner

Noua pereche de ioni, *16*, nu poate suferi însă decît solvoliza normală, deoarece perclorații covalenți nu sînt stabili*. Cum concentrația speciilor *14* este mică, echilibrul este repede deplasat spre perechea *16* chiar de o cantitate mică de $LiClO_4$ adăugată în sistem.

Efectul de accelerare puternică a vitezelor de reacție, determinat de suprimarea revenirii externe, se numește *efect salin special*.

Percloratul de litiu, după cum rezultă de mai sus, nu poate influența revenirea internă și din această cauză cele două curbe din fig. III.2 nu se întîlnesc. Ca și efectul legii maselor, efectul salin special nu se observă decît în cazul ionilor de carboniu foarte stabili. Nu a fost observat în dizolvanți cu putere de solvatare mare, la care constantele k_2, k_3 (vezi schema) sînt foarte mari.

Efectul salin special și efectul normal de sare al lui Winstein (*b*) par a fi strîns legate între ele, așa cum rezultă și din fig. III.2. Dacă pentru efectul salin special există o justificare teoretică demonstrată pe mai multe căi, nu numai pe cale cinetică[89], efectul normal de sare al lui Winstein nu pare să-și fi găsit o explicație mulțumitoare. Admițînd însă că cele două fenomene au o origine comună, observația că vitezele de acetoliză cresc liniar cu concentrația stoechiometrică a sării nu mai pare atît de surprinzătoare și neașteptată. Următoarea schemă simplificată a mecanismului de solvoliză (22) explică mulțumitor ambele efecte de sare, demonstrînd totodată și înrudirea lor:

$$R-X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ X^- + MY \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R^+Y^- \qquad (23)$$

13 sau *14* — *16*

$k_s \downarrow$ $k_s \downarrow$

produși de reacție

* Pentru un caz în care perclorații de alchil au fost identificați cinetic, v. citat 13.

[89] H. L. GOERING, H. HOPF, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1224 (1971); D. J. RABER, J. M. HARRIS și P. v. R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 4829 (1971); M. VOICU, A. BUCUR și F. BĂDEA, în „Revue Roumaine de Chim.", *17*, 1563 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

Potrivit acestei scheme, perechea intimă de ioni *13* sau perechea de ioni despărțită de molecule de dizolvant *14* reacționează cu sarea nedisociată MY, formînd specia *16*. Din această schemă se deduce:

$$k_{obs} = \frac{k_s k_1 (k_{-2}[MX] + k_s) + k_s k_1 k_2 [MY]}{(k_{-1} + k_s)(k_{-2}[MX] + k_s) + k_2 k_s [MY]} \qquad (24)$$

Pentru a aduce relația (24) la forma ecuației (21) ar trebui ca ultimul termen de la numitor să fie neglijabil. Neglijarea acestui termen se poate face numai în cazul în care întoarcerea la starea covalentă inițială, RX, are o constantă de viteză k_{-1} semnificativ mai mare decît celelalte reacții prin care specia *13* dispare din sistem. Situația aceasta trebuie să corespundă acelor substrate care generează perechi de ioni suficient de stabile pentru a putea fi captate de sarea MY, dar totuși nu destul de stabile pentru a împiedica întoarcerea să aibă o pondere importantă în reacțiile globale ale perechii de ioni. Ecuația (24) devine atunci:

$$k_{obs} = \frac{k_s k_1}{k_{-1} + k_s}\left(1 + \frac{k_2}{k_{-2}[MX] + k_s}[MY]\right) \qquad (25)$$

Această formă corespunde perfect ecuației (21) în care:

$$k_0 = \frac{k_s k_1}{k_{-1} + k_s} \qquad (10a)$$

și

$$b = \frac{k_2}{k_{-2}[MX] + k_s} \qquad (26)$$

Relația (26) arată următoarele:

a) b trebuie să depindă de natura substratului (prin k_2 / k_{-2}, direct legat de stabilitatea lui R^+).

b) b trebuie să depindă de natura sării (prin k_2). Cum în procesul (23) este implicată sarea nedisociată, valoarea lui k_2 nu poate fi direct corelată de nucleofilicitatea anionului din sare.

c) Valoarea lui b trebuie să depindă de natura dizolvantului (prin k_s). Cu cît dizolvantul va fi mai nucleofil, cu atît numitorul va fi mai mare iar b va tinde către zero. Aceasta explică din ce cauză efectul salin al lui Winstein este observat frecvent în acid acetic.

Scanned with OKEN Scanner

Concluziile de mai sus sînt în perfect acord cu valorile constantei de efect salin b, redate în Tab. III.8.

În caz că perechea de ioni rezultată din ionizare (*13*) este foarte stabilă, constanta de întoarcere k_{-1} nu va mai fi foarte diferită de valorile celorlalte constante de viteză din schema (23). În acest caz ecuația (24) nu mai poate fi simplificată și este de presupus ca forma curbei $k = f(\mathrm{MY})$ să corespundă alurei observate în cazul verificării unui efect salin special.

Mai rămîn de explicat două rezultate și anume: *a*. din ce cauză, după depășirea unei anumite concentrații de sare MY, panta curbei care corespunde efectului salin special tinde să devină constantă, și *b*. din ce cauză constanta polarimetrică în solvoliza derivaților prezentînd efect salin special variază liniar cu concentrația sării, așa cum este arătat în fig. III.2.

Există o explicație, care pentru un moment ar părea hazardată, dar care este verificată și prin alte date care vor fi prezentate mai tîrziu. Pierderea activității optice nu apare în faza ionizării (formarea lui *13*). Acest fapt este acceptat în momentul de față pentru ionizarea substratelor prezentînd un singur centru de asimetrie în moleculă localizat la centrul de reacție. Perechea de ioni nu este simetrică, continuă să fie asimetrică atîta timp cît specia *13* nu este distrusă (participarea solventului, etc.). Se admite însă că pentru substrate prezentînd două centre de asimetrie, unul la centrul de reacție și altul la atomul de carbon de care este legată o grupă vecină capabilă să ia parte în procesul ionizării (v. pag. 244), dacă specia rezultată este un ion cu punte *4* simetric, activitatea optică se pierde din primul moment. Această situație corespunde cazurilor în care variația constantelor titrimetrice și polarimetrice este redată prin curbe corespunzătoare celor din fig. III.2. Dacă admitem însă că activitatea optică, chiar în aceste cazuri, nu se pierde în prima etapă (constantă de viteză k_1) și că racemizarea are loc după ce perechea de ioni *13* a avut la dispoziție o anumită perioadă de timp (în care a putut trece și într-o specie de tip *16*), dispariția activității optice va fi descrisă de o ecuație de tip (24) în care însă termenul $k_{-2}[\mathrm{MX}]$ nu intervine, etapa corespunzătoare acestui termen avînd loc după racemizare:

$$k_{obs} = \frac{k_s k_1}{k_{-1} + k_s + k_2[\mathrm{MY}]}\left(1 + \frac{k_2[\mathrm{MY}]}{k_s\,(k_{-1} + k_s + k_2[\mathrm{MY}])}\right) \quad (27)$$

Panta curbei $k = f(MY)$, în limitele concentrațiilor care se folosesc curent, nu va varia prea mult dacă toți termenii de la numitor au valori apropiate.

În cazul determinării constantelor titrimetrice, depășindu-se o anumită concentrație de MY, echilibrul între speciile *16* și *14* (sau *13*) poate fi deplasat în întregime spre prima dintre aceste specii. Aceasta revine la descreșterea ponderii termenului k_{-2} [MX], deci la simplificarea ecuației (24) la ecuația (27).

Implicațiile pe care le are această interpretare asupra mecanismului substituției nucleofile în general vor fi discutate în alt loc (v. cap. IV).

În afară de efectul salin normal, efectul salin special și efectul legii maselor, adaosul unei sări în mediul de reacție mai poate provoca și un *efect salin secundar*. Efectul salin secundar este rezultatul împiedicării disocierii perechilor de ioni M^+ Y^- (reactantul nucleofil adăugat) prin ionul comun M^+ la adaosul unei sări oarecare MZ. Acest efect poate fi observat și pe parcursul unei substituții nucleofile bimoleculare în care sarea rezultată MX este mai puternic disociată în mediul de reacție decît reactantul nucleofil MY. Exemple în acest sens sînt furnizate de reacția Finkelstein[28,30,70].

În fine, reacțiile unimoleculare pot fi accelerate de prezența catalizatorilor electrofili, în care ionizarea este ajutată de atacul electrofil al unui cation metalic la grupa deplasată:

$$R{-}X + M^+Z^- \longrightarrow R^+ + MX + Z^-. \qquad (28)$$

În acest sens au fost mai intens studiate efectele produse de ioni de argint și mercur[90,91,92]. Este interesant de menționat faptul că efectul dizolvantului protic asupra ionizării unimoleculare (vezi starea de tranziție *9*) poate fi considerat de asemenea o cataliză electrofilă. Alte exemple probabile de cataliză electrofilă vor fi discutate în secțiunea 3.1.5.

[90] Y. POCKER și D. N. KEVILL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*,4760 (1965).
[91] Y. POCKER și D. N. KEVILL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*,4771 (1965).
[92] Y. POCKER și D. N. KEVILL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*,4778 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

3.1.5. Corelări de viteză de reacție cu factori externi. Reactant nucleofil. Cataliză electrofilă

Viteza unei reacții de substituție nucleofilă bimoleculară depinde de nucleofilicitatea reactantului nucleofil. Nucleofilicitatea unui reactant $Y:^-$ este condiționată de o serie de factori, cum ar fi afinitatea lui pentru nucleul atomului de carbon, gradul său de solvatare, accesibilitatea la centrul de reacție, polarizabilitatea sa, precum și tăria legăturii C—Y formate.

Swain și colaboratorii[93,94] au exprimat nucleofilicitatea n a unui reactant nucleofil în termenii unei ecuații liniare de energie liberă:

$$\lg \frac{k}{k_0} = sn, \tag{29}$$

în care k_0 este constanta de viteză față de un nucleofil standard, iar s este o constantă caracteristică substratului.

Luîndu-se drept substrat de referință bromura de metil pentru care se consideră $s \equiv 1$ și drept reacție de referință hidroliza acesteia în apă pură la 25°, Swain a stabilit o scară a nucleofilicității redată în tabelul III.10. Se observă că nucleofilici-

TABELUL III. 10

Constante de nucleofilicitate n (după Swain și Scott[93])

Nucleofil	n
H_2O	0,00
CH_3COO^-	2,72
Cl^-	3,04
Br^-	3,89
N_3^-	4,00
HO^-	4,20
$C_6H_5—NH_2$	4,49
SCN^-	4,77
I^-	5,03
$S_2O_3^{2-}$	6,36

[93] C. G. SWAIN și C. B. SCOTT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 141, (1953).

[94] C. G. SWAIN, R. B. MOSELEY și D. E. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3731 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

tatea nu paralelizează bazicitatea, anilina fiind ceva mai nucleofilă decît ionul hidroxil. Reactivitatea ionilor de halogen este $I^- > Br^- > Cl^-$. Această scară a reactivităţii este valabilă numai în dizolvanţi protici, în dizolvanţi aprotici reactivităţile putînd fi cu totul altele. Astfel în cazul ionilor de halogen, ionul F^- este cel mai reactiv iar ionul I^- cel mai puţin reactiv[70].

Această inversare se explică prin gradul de solvatare diferit în cele două categorii de dizolvanţi. După Parker şi col.[95] în definirea reactivităţii unui reactant nucleofil sînt mult mai potriviţi coeficienţi de activitate ai solventului ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$ *(solvent activity coeficients)* care măsoară variaţia coeficienţilor de activitate ai unui nucleofil, Y^-, la transferarea sa dintr-un dizolvant de referinţă într-un dizolvant oarecare (S). Pentru o reacţie de substituţie nucleofilă bimoleculară, din relaţia (12) se deduce:

$$\lg \frac{k_S}{k_0} = \lg {}^{S}\gamma^{0}_{Y^-} + \lg {}^{S}\gamma^{0}_{RX} - \lg {}^{S}\gamma^{0}_{XRY^{\neq}}, \qquad (30)$$

în care k_0 este constanta de viteză în dizolvantul de referinţă, k_s — constanta de viteză în dizolvantul S, iar ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$, ${}^{S}\gamma^{0}_{RX}$, ${}^{S}\gamma^{0}_{XRY^{\neq}}$ — coeficienţii de activitate ai solventului corespunzători reactantului nucleofil, Y^-, substratului, RX, şi stării de tranziţie.

În relaţia (30), k_S şi k_0 sînt mărimi experimentale, iar ${}^{S}\gamma^{0}_{RX}$ se determină cu uşurinţă din variaţia solubilităţii sau a tensiunii de vapori a substratului RX în gama de dizolvanţi studiaţi. Mai dificilă este stabilirea coeficientului ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$. Într-adevăr, un reactant nucleofil Y^- se introduce în mediul de reacţie sub forma unei sări, MY; aplicarea metodelor obişnuite pentru determinarea coeficienţilor de activitate duce deci la obţinerea produsului $({}^{S}\gamma^{0}_{Y^-})$ $({}^{S}\gamma^{0}_{M^+})$. Pentru deducerea coeficientului ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$, Parker[95,96,97] face uz de o serie de relaţii extratermodinamice, dintre care cea mai importantă are la bază sugestia lui Grunwald, Baughman şi Kohnstan[98]. Aceşti autori au arătat că în seria Ph_4C, Ph_4Sn, Ph_4P^+, Ph_4As^+, Ph_4B^-, atomul central fiind ecra-

[95] L. ALEXANDER, E. C. F. KO., A. J. PARKER şi T. J. BROXTON, în „J. Amer Chem. Soc.". *90*, 5049 (1968).
[96] R. ALEXANDER şi A. J. PARKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5549 (1967).
[97] A.J. PARKER şi R. ALEXANDER, în „J . Amer. Chem. Soc.", *90*, 3313 (1968).
[98] E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN şi G. KOHNSTAN în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 5801 (1960).

nat spre exterior de grupele fenil voluminoase, răspunsul la variația dizolvantului este același.

Urmează de aici că:

$$ {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4C} = {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4Sn} = {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4As^+} = {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4P^+} = {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4B^-}. $$

Coeficienții de activitate medii ai tetrafenilboratului de tetrafenilarsoniu, $Ph_4B^-Ph_4As^+$, putîndu-se relativ ușor măsura într-o gamă mare de dizolvanți, urmează că se poate determina coeficientul de activitate a ionului de tetrafenilarsoniu:

$$ \lg {}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4As^+} = 0{,}5 \lg ({}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4B^-})\,({}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4As^+}). \qquad (31) $$

Cunoscîndu-se acest coeficient, în cazul în care sînt accesibile săruri de tip $Ph_4As^+Y^-$, se pot determina coeficienții de activitate ai solventului corespunzători reactantului Y^- din relația:

$$ \lg {}^{S}\gamma^{0}_{Y^-} = \lg ({}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4As^+})\,({}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}) - \lg ({}^{S}\gamma^{0}_{Ph_4As^+}). \qquad (32) $$

În tabelul III.11 sînt redați o serie de coeficienți de activitate ai solventului pentru unii reactanți nucleofili în diferite medii, determinați față de metanol, ca dizolvant de referință.

TABELUL III. 11

Logaritmii coeficienților de activitate ai solventului, ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$ *corespunzători unor reactanți nucleofili, după Parker și col.* [96]

Y	$\lg {}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$						
	H_2O	$HCONH_2$	DMF[a]	DMAc[b]	DMSO[c]	CH_3CN	HMP[d]
CH_3COO^-	−2,4	—	+9,5	+10,4	+6,3	+7,9	—
Cl^-	−2,0	+0,3	+6,8	+8,0	+5,3	+6,4	+6,7
Br^-	−1,6	+0,2	+5,2	+6,1	+3,4	+4,3	+5,0
N_3^-	−1,3	+0,5	+5,2	+6,4	+3,3	+4,8	+5,1
TsO^-	−0,6	—	+3,5	—	—	—	—
I^-	−1,0	+0,2	+2,9	+3,2	+1,1	+2,5	—
SCN^-	−0,7	0,0	+3,0	+3,4	+1,2	+2,7	+1,3

a) DMF = dimetilformamidă; b) DMAc = dimetilacetamidă; c) DMSO = dimetil sulfoxid; d) HMP = hexametilenfosforamidă

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscîndu-se aceste valori, prin aplicarea relației (30) se poate deduce coeficientul de activitate a stării de tranziție ${}^{S}\gamma^{0}_{XRY\neq}$. S-a ajuns astfel la concluzia[95] că variația foarte mare a vitezelor de reacție la trecerea dintr-un dizolvant protic la unul aprotic dipolar (vezi tabelul III.5) este, în cea mai mare parte, rezultatul creșterii termenului $\lg {}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$. Această mărime, după cum s-a arătat, reprezintă creșterea activității ionului Y^- la trecerea de la dizolvantul protic de referință (metanol) la dizolvantul aprotic. Se observă din tabelul III.11 că ionii cu volum mic (CH_3COO^-, Cl^-) sînt cel mai mult afectați. Acești ioni, datorită volumului lor mic, sînt cel mai puternic solvatați de dizolvanții protici prin legături de hidrogen (vezi secțiunea 3.1.3). O observație deosebit de interesantă care rezultă din studiul lui Parker[95] este faptul că solvatarea stării de tranziție (termenul $\lg {}^{S}\gamma^{0}_{XRY\neq}$) joacă un rol foarte important în unii dizolvanți, cum ar fi în hexametilenfosforamida (HMP). În acest dizolvant, creșterile de viteză sînt cele mai mari[99] deși coeficienții ${}^{S}\gamma^{0}_{Y^-}$ au cam același ordin de mărime ca în dimetilformamidă: creșterea suplimentară a vitezei de reacție se datorește deci termenului $\lg {}^{S}\gamma^{0}_{XRY\neq}$.

Un dizolvant aprotic de un tip puțin diferit este acetona. În acest dizolvant reactivitățile ionilor de halogen sînt similare cu reactivitățile observate în dizolvanții protici, $I^- > Br^- > Cl^-$, dacă sarea folosită este o sare de litiu. Utilizîndu-se un cation mai voluminos, de ex. ionul de tetra-*n*-butilamoniu $(nC_4H_9)_4\overset{+}{N}$, se observă o inversare a reactivității, clorura de tetra-*n*-butilamoniu reacționînd cu brosilatul de *n*-butil de cca 20 de ori mai rapid decît iodura corespunzătoare[100]. Explicația constă în faptul că în acetonă, a cărei constantă dielectrică este mult mai mică decît a celorlalți dizolvanți aprotici, sărurile de litiu sînt conținute în special sub formă de perechi de ioni, mult mai puțin reactive decît ionii disociați.

$$\underset{\text{Pereche de ioni}}{M^+X^-} \overset{K_x}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Ioni disociați}}{M^+ + X^-}$$

[99] H. NORMANT, în „Bull. Soc. chim. France", *1968*, 791.
[100] S. WINSTEIN, L. G. SAVEDOFF, S. SMITH, I. D. R. STEVENS și J. S. GALL, în „Tetrahedron Letters", *1960*, 9, 24.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru, K_{X^-}, este cea mai mică în cazul ionilor mici (LiCl). Ionul de I^- pare a fi mai reactiv decît ionul de Cl^- ca rezultat al unei diferenţe mari între constantele de echilibru $K_{Cl^-} < K_{I^-}$. Dacă M^+ este însă un cation voluminos, constanta de echilibru K_{X^-} depinde mai puţin de natura ionului de halogen, iar reactivitatea ionului Cl^- se apropie de reactivitatea normală. Determinarea reactivităţii ionilor de halogen, ţinîndu-se seama de echilibrul disocierii perechilor de ioni, a fost făcută apoi şi în alţi dizolvanţi aprotici dipolari[101,102,103].

Din cele arătate în secţiunea aceasta precum şi într-una din secţiunile precedente (3.1.3.) am deduce că vitezele de reacţie cele mai mari (în reacţiile de tip SN2) ar trebui observate în dizolvanţii aprotici nepolari, dizolvanţii polari opunîndu-se difuzării sarcinii în starea de tranziţie[64,65]. Această concluzie, din nefericire, nu poate fi verificată datorită faptului că în aceşti dizolvanţi agregatele ionice superioare, perechi de ioni (M^+X^-), tripleţi ($M^+X^-M^+$ sau $X^-M^+X^-$), cuadrupleţi ($X^-M^+X^-M^+$) etc., joacă un rol foarte important[104]. Cu cît constanta dielectrică a dizolvantului este mai mică cu atît agregatele superioare predomină faţă de ionii disociaţi şi perechile de ioni[105,106]. Folosirea dizolvanţilor aprotici dipolari (şi nu nepolari) în scopul unei accelerări a vitezelor de substituţie este astfel condiţionată şi de necesitatea obţinerii unor concentraţii acceptabile de ioni disociaţi pe lîngă perechile de ioni mai puţin reactive.

Viteza unei reacţii de substituţie nucleofilă unimoleculară nu ar trebui să depindă de natura reactantului nucleofil decît în măsura în care acesta afectează valoarea α din relaţia (10). Se cunosc totuşi cazuri în care viteza de reacţie depinde de natura reactantului nucleofil. Astfel trifenilclormetanul, care poate forma ionul de trifenilmetil stabil, reacţionează în benzen anhidru cu diverşi reactanţi nucleofili după o cinetică de ordinul întîi.[7,68,107,108]. Mărimea constantelor de viteză depinde însă de natura

[101] W. M. WEAVER şi J. D. HUTCHISON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86* 261 (1964).
[102] H. ELIAS, O. CHRIST şi E. ROSENBAUM în „Chem. Ber.", *98* 2725 (1965).
[103] H. ELIAS şi H. STRECKER, în „Chem. Ber.", *99*, 1019 (1966).
[104] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. PATAI, Y. POCKER, în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1206.
[105] L. D. PETIT şi S. BRUCKENSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4783 (1966).
[106] S. BRUCKENSTEIN ŞI L. D. PETIT, în „J. Amer. Chem. Soc." *88*, 4790 (1966).
[107] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. F. MOK, S. PATAI şi Y. POCKER în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1220.
[108] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. PATAI şi Y. POCKER, în „J. Chem. Soc.", *1957*, 1265.

Scanned with OKEN Scanner

reactantului nucleofil (vezi tabelul III.12). Mai mult, în cazul ionului azidă două grupe de cercetători, folosind azide diferite, găsesc ordine de reacție diferite.

După cum rezultă din tabelul III.12 mărimea constantelor de viteză depinde și de natura cationului din reactantul nucleofil. Ținînd seama de acest fapt, dezacordul dintre rezultatele celor două grupe de cercetători în reacția cu ion azidă poate fi interpretat[109a].

Se pornește de la ideea că ionizarea într-un mediu atît de puțin polar, cum este benzenul, trebuie să fie catalizată electrofil de cationul M^+ din perechea de ioni M^+X^-. De asemenea, se mai admite că rearanjarea cuadrupletului format intermediar este o reacție bimoleculară. Structurile exacte ale cuadrupleților izomeri, I_1 și I_2, sînt neesențiale pentru discuția care urmează, și ar putea fi de exemplu:

TABELUL III.12

Constantele de viteză unimoleculare în reacția trifenilclormetanului cu diverși reactanți nucleofili în benzen anhidru

Reactant nucleofil		Temp. °C	Constanta de viteză (s^{-1})	Literatură
Anion	Cation			
$(CH_3)_2\overset{+}{N}(C_{16}H_{33})_2$	Cl^-	50	$7,9 \cdot 10^{-5}$	7,68
		30	$3,3 \cdot 10^{-5}$	
	F^-	50	$9,5 \cdot 10^{-5}$	
	N_3^-	50	reacție bimoleculară	
$(C_4H_9)_4\overset{+}{N}$	Cl^-	30	$0,505 \cdot 10^{-5}$	107,108
	Cl^-	44,6	$1,68 \cdot 10^{-5}$	
	N_3^-	30	$2,5 \cdot 10^{-5}$	

$$R{-}Cl + M^+X^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{I_1}{R^+Cl^-M^+X^-} + M^+X^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{I_2}{M^+X^-R^+Cl^-} \xrightarrow{k_3} RX + M^+Cl^-$$

Pe măsură ce reacția avansează, se formează M^+Cl^- care, la rîndul ei, poate cataliza ionizarea trifenilclormetanului. Cum,

cationul M^+ este comun celor două săruri, evident că etapele vor decurge cu aceleași viteze:

$$R{-}Cl + M^+Cl^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{I_3}{R^+Cl^-M^+Cl^-} +$$

$$+ M^+X^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{I_2}{M^+X^-R^+Cl^-} \xrightarrow{k_3} RX + M^+Cl^-$$

Admițînd staționaritatea tuturor intermediarilor și ținînd seama de faptul că pe parcursul reacției $M^+X^- + M^+Cl^- = [M^+X^-]_0 =$ = constant, se ajunge final la expresia (33) pentru ecuația de viteză:

$$-\frac{dRCl}{dt} = \frac{k_1k_2k_3[M^+X^-]_0\,[RX]\,[M^+X^-]}{k_{-1}k_{-2}\,[M^+X^-]_0^2 + k_3\{k_{-1}\,[M^+X^-]_0 + k_2\,[M^+X^-]\}}. \quad (33)$$

Atomul de azot central este desigur mai ecranat în $(C_4H_9)_4\overset{+}{N}$ decît în $(CH_3)_2\overset{+}{N}(C_{16}H_{33})_2$, ceea ce face ca k_1 să fie mai mic în experiențele lui Hughes, Ingold și col.[107,108] care au folosit $(C_4H_9)_4\overset{+}{N}N_3^-$, decît în cele ale lui Swain și Kreevoy[7], care au folosit $(CH_3)_2\overset{+}{N}(C_{16}H_{33})_2N_3^-$.

Dacă cuadrupletul I_1 este mai stabil decît I_2 atunci $k_{-2} > k_2$. Este de asemenea rezonabil să admitem că $k_2 > k_3$, adică rearanjarea cuadrupletului este mai rapidă decît transformarea lui în produși și deci ultimul termen de la numitorul ecuației (33) poate fi neglijat în raport cu primul:

$$-\frac{dRCl}{dt} = \frac{k_1k_2k_3\,[RX]\,[\overset{+}{M}X^-]}{k_{-1}k_{-2}\,[M^+X^-]_0}. \quad (34)$$

Această ecuație reprezintă o reacție de ordinul doi a cărei constantă de viteză este:

$$k_{obs} = \frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2}\,[M^+X^-]_0} \quad (35)$$

și, după cum se vede, depinde de concentrația inițială a perechii de ioni M^+X^-, ceea ce este evident din datele lui Swain[68].

În lucrările lor, Hughes, Ingold și col.[107,108] au observat o descreștere a constantelor de viteză de ordinul întîi. Valorile constantelor de viteză din tabelul III.12 au fost obținute, de

fapt, prin extrapolare la timpul zero; în aceste condiţii însă $[M^+X^-] \longrightarrow [M^+X^-]_0$ şi relaţia (34) se transformă într-o ecuaţie de ordinul întîi, a cărei constantă de viteză este:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} \qquad (36)$$

După cum rezultă din relaţia (36), constanta de viteză unimoleculară depinde de natura cationului (prin k_1) şi de natura anionului (prin k_2 şi k_3). În felul acesta relaţiile (33)—(36) dau socoteală de toate faptele observate.

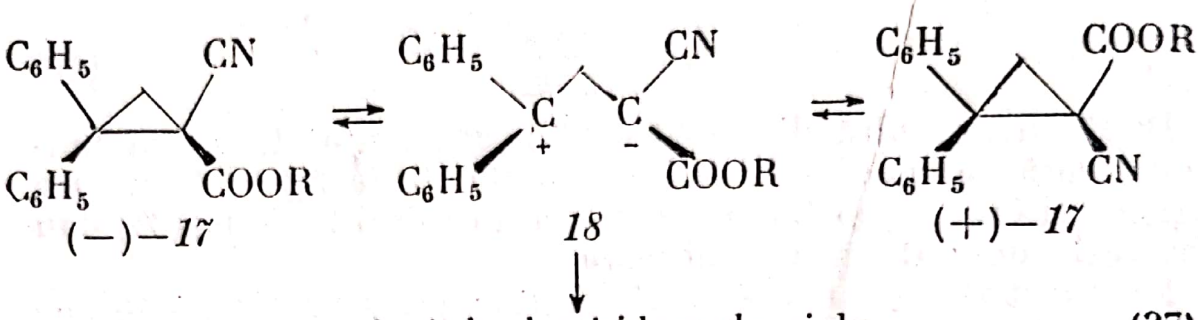
Mecanismul schiţat în această secţiune pentru reacţiile unimoleculare decurgînd în mediu aprotic nepolar nu diferă esenţial de mecanismul reacţiilor de solvoliză în dizolvanţi protici nepolari (secţiunea 3.1.4). Diferenţa între cele două tipuri de reacţii constă în aceea că electrolitul este implicat, în cazul discutat în această secţiune, încă din prima fază (faza ionizării) prin fenomenul catalizei electrofile prin cationul sării. O asemenea cataliză prin cationi metalici nu pare a interveni în dizolvanţi protici, judecînd după constantele *b* (v. tab. III.8). Cu toate acestea cataliza electrofilă este demonstrată şi în aceste medii de mai mulţi factori, unii deja menţionaţi (v. pag. 151) şi alţii, nu mai puţin importanţi, care vor fi arătaţi în cele ce urmează.

O frumoasă demonstrare a catalizei electrofile este furnizată de variaţia parametrilor ρ cu natura dizolvantului (v. tab. III.3). Aceşti parametri variază dramatic în solvoliza derivaţilor secundari în trecerea de la acid acetic la acid trifluoracetic. Deşi sensul variaţiei acestor parametri este previzibil,[69] s-a considerat totuşi că mărimea lor nu poate fi de regulă anticipată. Cu toate acestea se constată[109a] că valorile ρ se corelează liniar perfect cu constantele pK_a ale dizolvanţilor respectivi. Cum constantele de aciditate ale dizolvantului sînt direct legate de abilitatea acestora de a forma legături de hidrogen cu grupa X care părăseşte molecula, corelarea menţionată demonstrează caracterul electrofil al catalizei prin moleculele dizolvantului.

O demonstraţie foarte convingătoare a aceluiaşi fenomen a fost observată în racemizarea şi reacţiile de deschidere de ciclu a derivaţilor ciclopropanici *17*. Aceşti derivaţi conţin în α grupe capabile să stabilizeze o sarcină negativă, iar în β grupe care stabili-

[109a] F. BADEA, observaţie personală. *b*. E. W. YANKEE şi D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 6328, 6329, 6331 (1970). *c* D. J. CRAM şi F. BADEA, rezultate nepublicate.

zează o sarcină pozitivă. Cram și colab.[109b] au demonstrat că pierderea activității optice a derivaților *17* decurge heterolitic, intermediarul transformărilor observate fiind zwitterionul *18*:



produși de deschidere de ciclu (37)

Intermediarul *18* corespunde unei perechi intime de ioni, denumită în acest caz și *pereche strînsă de ioni (tight ion pair)*. Această pereche de ioni diferă de celelalte perechi de ioni discutate pînă acum prin aceea că cei doi gegenioni nu părăsesc molecula din care au făcut parte. Reacția (37) este similară unei reacții de solvoliză, în care grupa X care părăsește molecula are un atom de carbon direct legat de substrat *(Carbon-leaving group)*. Datorită structurii lui *18*, revenirea internă în aceste sisteme este mult mai puternică. Cram și Badea[109c] au demonstrat că pierderea activității optice a derivaților *17* decurge mult mai rapid în acid formic decît în acid acetic, iar în acesta din urmă reacția este puternic accelerată de prezența acidului toluensulfonic. La o creștere a concentrației acidului toluensulfonic de 20 ori (de la 0,1 M la 2,0 M), constantele de viteză cresc de cca 10^3 ori (de la $7{,}04 \cdot 10^{-6}$ la $2{,}43 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}, la 75°C). Cataliza electrofilă pare astfel exact dovedită în aceste sisteme.

3.2. CRITERIUL STEREOCHIMIC

Stereochimia unei reacții poate da indicații asupra geometriei stării de tranziție. Sînt trei metode mai importante pentru stabilirea stereochimiei unei reacții[110], și anume: folosirea compușilor optic activi, a diastereoizomerilor și a compușilor *cis* și *trans* în cazul derivaților ciclici. În ultimul timp[111] spectroscopia RMN este folosită cu succes. Stereochimia reacțiilor de

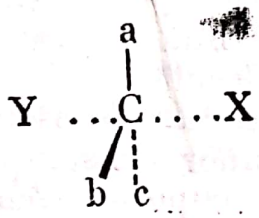
[110] E. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1962, p. 116—119.

[111] C. A. KINGSBURY și W. B. THORNTON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3159 (1966).

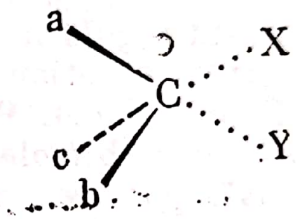
substituţie nucleofilă nu a putut fi lămurită decît în momentul în care s-a recunoscut caracterul unimolecular şi bimolecular al acestor reacţii[112]. Astăzi criteriul stereochimic joacă un rol important în stabilitatea mecanismului de reacţie.

3.2.1. Stereochimia substituţiei nucleofile bimoleculare

Studiul sistematic al stereochimiei substituţiei nucleofile a dus pe Hughes, Ingold şi col.[11,112,116] la înţelegerea mecanismului inversiei Walden. Pentru substituţia nucleofilă bimoleculară se pot imagina două stări de tranziţie diferite, *19* şi *20*.



19



20

Din motivele discutate anterior (vezi cap. III, secţiunea 2) starea de tranziţie *19* este favorizată în raport cu starea de tranziţie *20*. Starea de tranziţie *20* ar putea însă interveni în cazul în care reactantul nucleofil, Y, este negativ iar grupa deplasată, X, este iniţial (în substrat) pozitivă. Alegerea între cele două stări de tranziţie se poate face studiindu-se stereochimia reacţiei. Se poate prezice că o reacţie bimoleculară în care starea de tranziţie este *19* va decurge cu inversie de configuraţie, în timp ce reacţiile în care starea de tranziţie este *20* decurg cu păstrarea configuraţiei.

Studiind iniţial exemple simple, Hughes şi col. [113-115] au reuşit să demonstreze că fiecărui proces elementar de substituţie bimoleculară îi corespunde o inversare a configuraţiei la centrul

[112] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 372 şi urm.
[113] E. D. HUGHES, F. JULIUSBURGER, S. MASTERMAN, B. TOPLEY şi J. WEISS, în „J. Chem. Soc.", *1935*, 1525.
[114] E. D. HUGHES, F. JULIUSBURGER, A. D. SCOTT, B. TOPLEY şi J. WEISS, în „J. Chem. Soc.", *1936*, 1173.
[115] W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, T. P. NEVELL şi C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1938*, 209.
[116] P. BREWSTER, F. HIRON, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi P. A. D. RAO, în „Nature", *166*, 178 (1950).

Scanned with OKEN Scanner

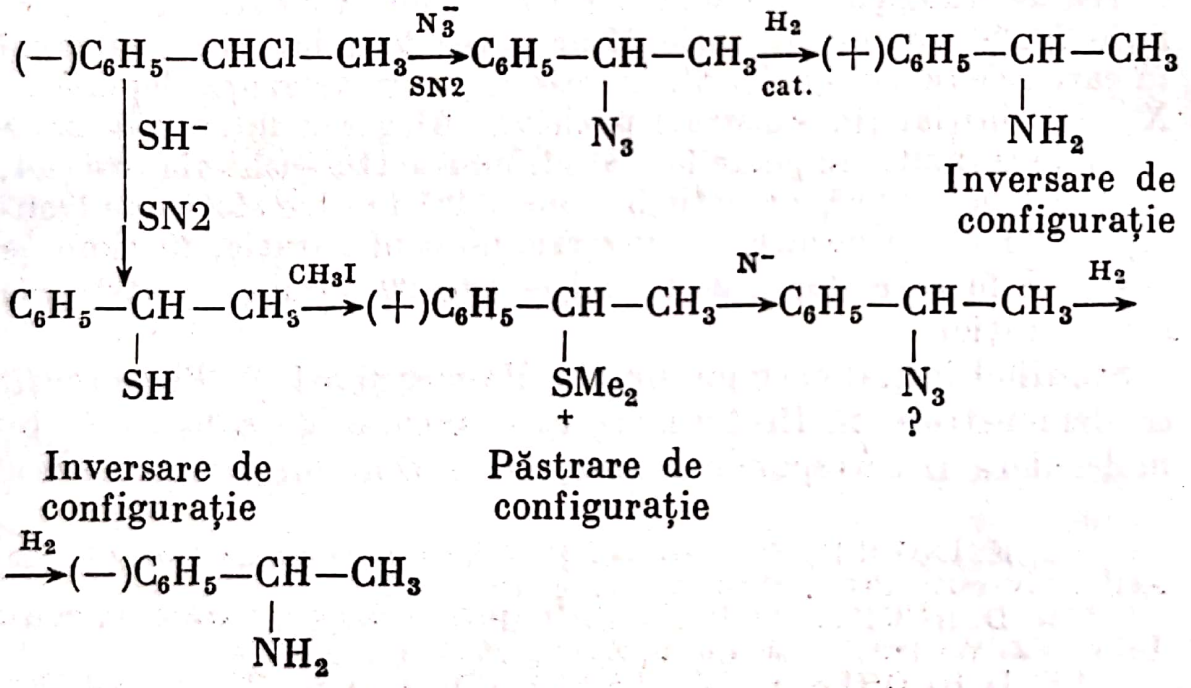
de reacţie. Astfel, racemizarea derivaţilor halogenaţi cu ion de halogenură marcat izotopic este o reacţie bimoleculară tipică:

$$\overset{*}{I}^- + CH_3-(CH_2)_5-CHICH_3 \longrightarrow CH_3-(CH_2)_5-CH\overset{*}{I}-CH_3 + I^-$$

$$\overset{*}{Br}^- + C_6H_5-CHBr-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH\overset{*}{Br}-CH_3 + Br^-$$

Viteza de racemizare este egală cu viteza de încorporare a halogenului radioactiv. Studiul sistematic al inversiei Walden [11,112] a stabilit că în cazul derivaţilor simpli, conţinînd un singur atom de carbon asimetric în moleculă chiar la centrul reacţiei, inversarea sensului rotaţiei optice corespunde inversiei configuraţiei. Această regulă nu este aplicabilă derivaţilor conţinînd mai multe grupe funcţionale în moleculă.

Hughes, Ingold şi col. [117,119] au studiat de asemenea stereochimia substituţiei bimoleculare a unor substanţe care conţin o grupă iniţială pozitivă, grupă care ar putea eventual favoriza adoptarea unei stări de tranziţie *20*. Ei au folosit pentru aceasta 1-fenil-1-cloretanul optic activ pe care l-au transformat în amina corespunzătoare prin următoarele două căi:



[117] F. HIRON şi E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 795.
[118] S. H. HARVEY, P. A. T. HOYE, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 800.
[119] E. D. HUGHES şi D. J. WHITTINGHAM, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 806.

Amina obținută prin reacția directă cu ion azidă urmată de hidrogenare are desigur configurația inversată, reacția cu azidă fiind o reacție bimoleculară tipică. Se vede, de asemenea, că semnul rotației este diferit de semnul rotației optice a clorderivatului inițial. Amina obținută prin cealaltă cale are semnul diferit de amina obținută direct prin azidă; urmează de aici că pe această cale a mai avut loc o inversie a configurației. Cum singura inversie posibilă este la deplasarea grupei pozitive de dimetilsulfoniu, rezultă că starea de tranziție la această fază este *19* și nu *20*. Tratarea mecanic cuantică a unei substituții nucleofile simple ($Cl^- + CH_3 - Cl$) indică la rîndul ei o stare de tranziție de tip *19* [120].

Regula stereochimică generală care reiese pentru reacțiile de tip bimolecular este următoarea: toate reacțiile de substituție nucleofilă bimoleculară decurg cu inversia totală a configurației. Această regulă de aplicabilitate generală poate fi folosită în stabilirea configurațiilor compușilor organici [110].

3.2.2. Stereochimia reacțiilor de substituție nucleofilă unimoleculară

Ingold [112] stabilește următoarea regulă stereochimică pentru substituția unimoleculară: cu excepția cazurilor în care în moleculă există grupe capabile să mențină configurația, reacțiile, decurgînd prin mecanismul SN1, au loc cu racemizare alături de inversie a configurației. Mersul stereochimic este determinat de stabilirea ionului de carbeniu, precum și de structura sa. Astfel, într-o reacție de substituție nucleofilă unimoleculară,

$$R-X \longrightarrow \underset{21}{[R\ldots X]} \longrightarrow R^+ + X^- \xrightarrow{Y:} YR + RY,$$

Stare de tranziție — Ion simetric — Racemic

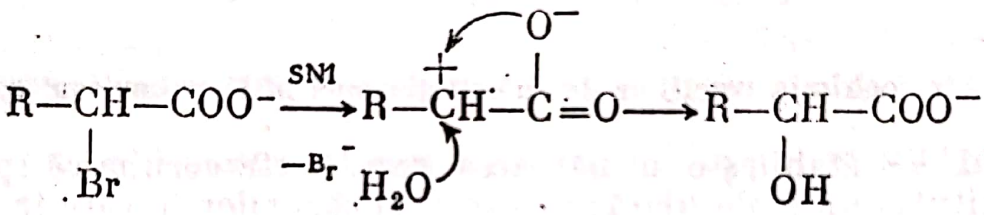
în care R^+ este intermediarul ion de carbeniu, iar *21*- starea de tranziție, sînt posibile mai multe situații. Dacă R^+ este un ion de carbeniu stabil, X^- are timp să se depărteze dincolo de distanța la care se găsește de R^+ în starea de tranziție *21*; ionul

[120] H. FUJIMOTO, S. YAMABE și K. FUKUI, în „Tetrahedron Letters", *1971*, 439; 443.

Scanned with OKEN Scanner

disociat, R^+, fiind simetric, reacția va decurge cu racemizare 100%. Dacă însă R^+ nu este suficient de stabil, el va reacționa înainte ca grupa X^- să se depărteze dincolo de distanța din starea de tranziție și astfel X^- va ecrana în mare măsură partea moleculei pe care o părăsește; reacția va decurge cu inversie alături de racemizare. Acest mers stereochimic corespunde unui mecanism normal.

Interes deosebit sub aspect stereochimic prezintă hidroliza acizilor α -halogenați. S-a observat că stereochimia acestor reacții depinde de condițiile de lucru[121]. În soluție alcalină, ionul α-brompropionat suferă o hidroliză bimoleculară cu inversie a configurației. În soluție neutră, cinetica este de ordinul întîi, reacția avînd loc cu păstrarea predominantă a configurației. După Cowdrey, Hughes și Ingold[121]. păstrarea configurației se poate explica prin protejarea configurației inițiale de către ionul carboxil vecin:

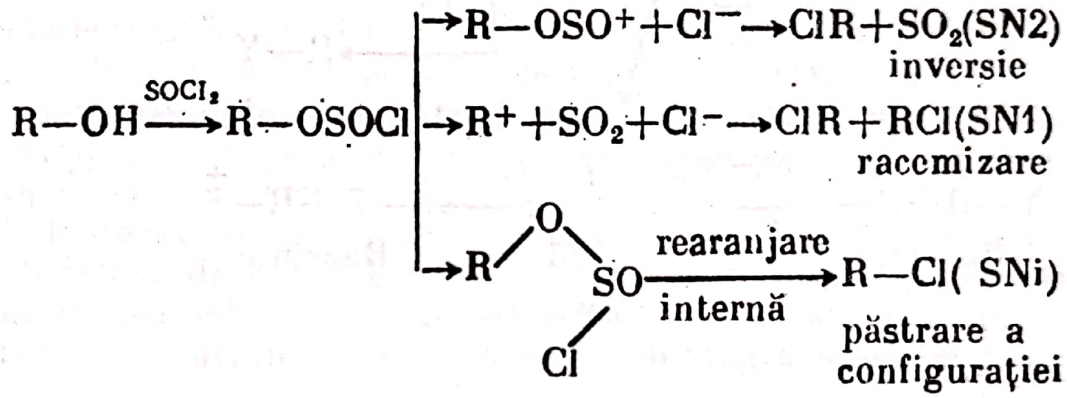


O explicație similară se poate da și observației lui Walden[122] cu privire la hidroliza acizilor clorsuccinici optic activi. În prezență de hidroxid de potasiu sînt îndeplinite condițiile unei reacții SN2, reacția decurgînd cu inversie de configurație. Cu oxid de argint, atacul electrofil al ionului de argint ușurînd ionizarea, reacția decurge după un mecanism unimolecular cu păstrarea configurației. După părerea altor autori [123] ionul carboxil este implicat mai profund la centrul de reacție prin formarea unei α -lactone intermediare, care este apoi rapid hidrolizată printr-un mecanism bimolecular. Păstrarea configurației este astfel rezultatul a două inversii Walden succesive la același atom de carbon.

[121] W. A. COWDREY, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1208.
[122] P. WALDEN, în „Ber, dtsch, chem. Ges.", *28*, 1287, 2766 (1895).
[123] E. GRUNWALD și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 841 (1948).

Scanned with OKEN Scanner

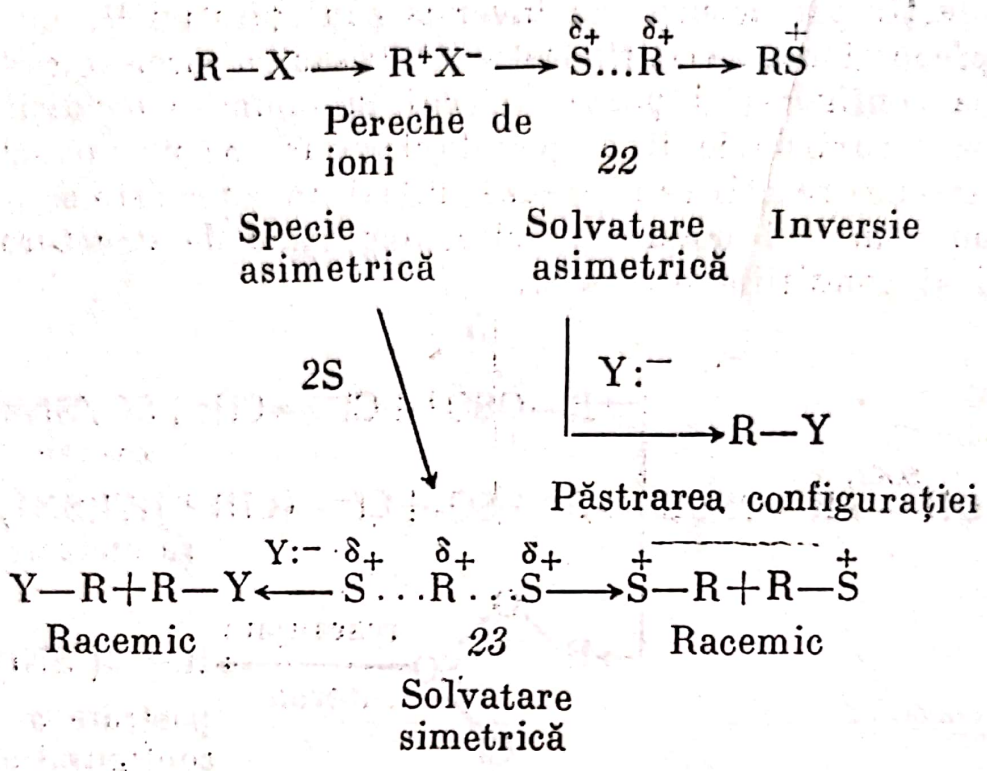
Un tip de reacţie în care se păstrează uneori configuraţia iniţială este cel al înlocuirii grupei hidroxil cu atom de halogen. Aceste reacţii pot decurge cu inversia configuraţiei [11], cu păstrarea predominantă a configuraţiei [11,111] sau cu racemizare[11,112]. Păstrarea configuraţiei poate surveni în anumite condiţii, la utilizarea clorurii de tionil ca agent de clorurare. Se presupune[11,112] că în asemenea reacţii se formează iniţial un ester care se poate descompune în trei moduri diferite, depinzînd de structura alcoolului şi condiţiile de lucru.



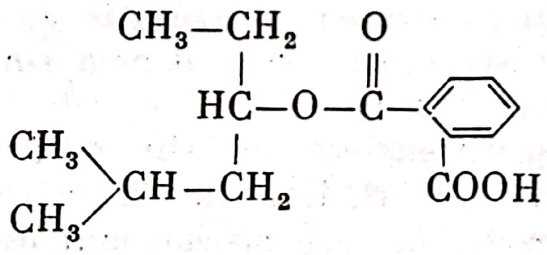
Inversia şi racemizarea se pot explica prin mecanismele deja discutate. Păstrarea configuraţiei poate avea loc printr-o rearanjare a legăturilor iniţiale ale esterului intermediar care să permită formarea produsului cu aceeaşi configuraţie cu alcoolul iniţial. Un asemenea mecanism a fost desemnat prin simbolul SNi *(substitution, nucleophilic, internal)*.

Aceste idei ale şcolii engleze, deosebit de fructuoase iniţial, au fost criticate mai tîrziu[9]. Una din obiecţii a fost faptul că în foarte multe reacţii în care mecanismul este cu siguranţă unimolecular, s-a observat o inversie predominantă a configuraţiei. Această neconcordanţă rezultă însă din faptul că ionii de carbeniu rezultaţi prin ionizare unimoleculară nu sînt specii simetrice ci sînt perechi intime de ioni, cu structuri asimetrice[8,9]. Solvatarea ulterioară a acestora poate duce la diferite situaţii. Dacă ionul de carbeniu este suficient de stabil pentru a da ioni solvataţi simetric, *23*, reacţia decurge cu racemizare, dacă sol-

vatarea este asimetrică, *22*, poate avea loc o inversie a configurației:



Rezultă de aici că racemizarea nu se va produce decît dacă se depășește faza de pereche intimă de ioni și se ajunge la ioni solvatați simetric. O dovadă în acest sens a fost adusă prin studiul reacției de metanoliză a ftalatului acid, *24* [124].



24

Astfel, în metanol pur reacția decurge cu 60% inversie alături de 40% racemizare. În amestec de metanol-benzen sau metanol —CCl_4 mersul stereochimic nu este influențat apreciabil. Dacă se adaugă însă acetonitril, depinzînd de proporția acestuia,

[124] W. von E. DOERING și A. STREITWIESER. Jr., citat după [9] p. 656.

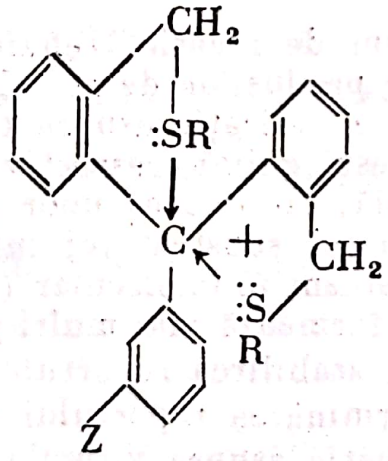
se poate ajunge la racemizare 100%. Aceasta se datorește faptului că acetonitrilul poate solvata ionul de carbeniu, formînd o specie solvatată simetric de tip *23*, care apoi în reacție cu metanolul să formeze produsul racemizat.

Formarea unei perechi intime de ioni în reacțiile unimoleculare poate constitui o explicație și a stereochimiei reacțiilor de tip SNi discutate mai sus. După Cram[125] menținerea configurației în reacția alcoolilor cu clorură de tionil se poate explica printr-o rearanjare a perechii intime de ioni inițial formate:

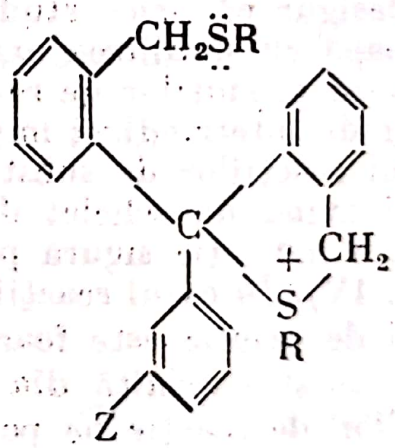
$$\text{C}-\text{OSOCl} \longrightarrow \text{C}^{+}\text{SO}_2\text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{C}-\text{Cl}+\text{SO}_2.$$

Trebuie menționat că există și cazuri în care, deși ionizarea unimoleculară duce la o pereche de ioni, activitatea optică inițială se pierde în întregime; aceste cazuri corespund unor reacții cu participarea grupelor vecine la centrul reacției și vor fi analizate în capitolul următor.

Solvatarea simetrică a unui ion de carbeniu a fost recent pusă la îndoială de către Breslow și col. [126,127]. Considerîndu-se că o asemenea solvatare trebuie să fie defavorizată entropic (aducerea de la infinit a trei molecule la distanța necesară reacției),



25



26

[125] D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 332 (1953).

[126] R. BRESLOW, SH. GARRATT, L. KAPLAN și D. La FOLETTE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4051 (1968).

[127] R. BRESLOW, L. KAPLAN și D. La FOLETTE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4056 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Breslow şi-a imaginat un sistem în care grupele capabile să solvateze ionul de carbeniu să fie situate în aceeaşi moleculă. Structura unei specii solvatate intern simetric, *25*, faţă de o specie solvatată asimetric, *26*, ar trebui să fie stabilită prin studiu RMN.

Efectuarea unui asemenea studiu indică numai o solvatare asimetrică de tip *26* în care grupele tioeterice care solvatează centrul cationic se echilibrează rapid. Datorită efectelor de conformaţie din molecula trifenilmetilului acest rezultat nu exclude definitiv solvatarea simetrică; probabilitatea existenţei ei este însă mică. Racemizarea se explică prin stabilirea unui echilibru rapid de tipul:

$$\left[S\ldots\overset{+}{R}\right]+S \rightleftharpoons S+\left[\overset{+}{R}\ldots S\right].$$

3.3. CRITERIUL PRODUŞILOR DE REACŢIE

Reacţiile de substituţie nucleofilă sînt însoţite frecvent de reacţii de eliminare (vezi cap. VIII) şi reacţii de transpoziţie (vezi cap. IV).

Desigur că orice studiu de mecanism de reacţie trebuie să înceapă cu stabilirea exactă a tuturor produşilor de reacţie[128]. Natura produşilor de reacţie poate da o indicaţie asupra tipurilor de intermediari implicaţi în procesul chimic respectiv. În cazul reacţiilor de substituţie nucleofilă, observarea unor produşi avînd un schelet diferit de scheletul substratului iniţial este o indicaţie sigură pentru un mecanism unimolecular (vezi cap. IV). În cazul reacţiilor în care se formează mai mulţi produşi de reacţie este foarte importantă stabilirea raportului în care aceştia rezultă din reacţie. Determinarea raportului produşilor de reacţie ne poate da o indicaţie asupra vitezelor de reacţie în acele cazuri în care metodele cinetice nu sînt aplicabile. Cuplarea metodelor cinetice obişnuite cu studiul produşilor de reacţie (metodă pseudocinetică) este de mare importanţă în

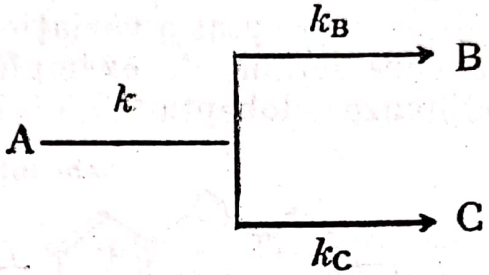
[128] Vezi de ex. E. S. LEWIS şi CH. E. BOOZER, în A. WEISSBERGER (edit.). *Technique of Organic Chemistry*, vol. VIII, part. a II-a Interscience Publishers, New York, 1966, pag. 1407.

Scanned with OKEN Scanner

defalcarea vitezelor globale de reacție în viteze individuale de reacție. O metodă modernă în studiul produșilor de reacție este metoda atomilor marcați [129].

3.3.1. Metode pseudocinetice

Să considerăm un substrat, A, care se transformă prin două reacții paralele, amîndouă de ordinul întîi, în produșii de reacție, B și C:



Evident că viteza globală de dispariție a lui A va fi tot o reacție de ordinul întîi:

$$\text{viteza} = k[\text{A}], \tag{37}$$

în care $k = k_B + k_C$. (38)

Pe de altă parte, vitezele formării produșilor B și C vor fi:

$$\frac{dB}{dt} = k_B\,[\text{A}] \qquad \text{și} \qquad \frac{dC}{dt} = k_C\,[\text{A}]. \tag{39}$$

Din relațiile (39) deducem:

$$\frac{dB}{dC} = \frac{k_B}{k_C}$$

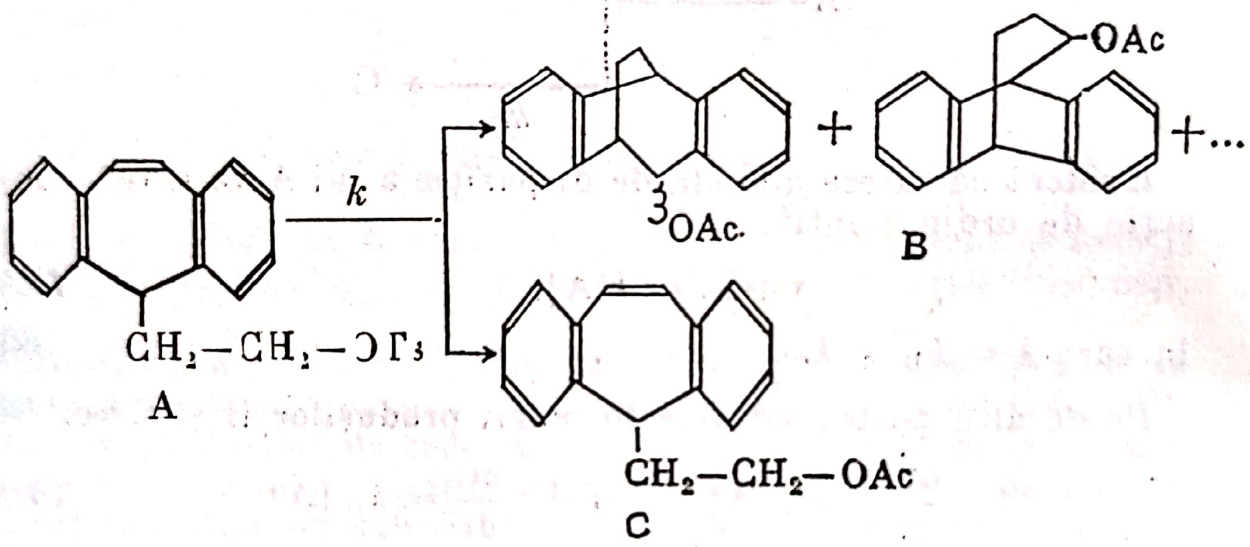
sau, dacă B și C sînt absenți inițial în amestecul de reacție, prin integrare obținem:

$$\frac{B}{C} = \frac{k_B}{k_C}. \tag{40}$$

[129] Vezi de ex. J. G. BURR, Jr., *Tracer Applications for the Study of Organic Reactions*, Interscience Publishers, 1957; W. H. SAUNDERS, Jr., în A. WEISSBERGER (edit.) *Technique of Organic Reactions*, vol. VIII part. a II-a, Interscience Publishers, 1966, p. 1519.

Relația (40) ne arată că raportul produșilor de reacție este constant pe tot parcursul reacției. Pe de altă parte, din relațiile (38) și (39) se pot deduce constantele k_C și k_B dacă se determină viteza globală de reacție și raportul produșilor de reacție la sfîrșitul reacției (se consideră reacția încheiată după cca 8—10 timpi de înjumătățire).

Raportul B/C trebuie să fie influențat de factorii care afectează constantele k_B și k_C. Dacă mecanismele prin care se formează cei doi produși, B și C, sînt identice, raportul B/C va fi puțin influențat de natura mediului; dacă însă mecanismele de reacție sînt diferite este de așteptat o variație al cărei sens poate fi prezis uneori. Să considerăm, de exemplu, acetoliza tosilatului de 1,2; 5,6-dibenzociclohepta-1,3,5-trienil-7-etil-2' care



duce la două tipuri de produși; o serie de produși cu punte (B) și un produs corespunzător tosilatului inițial (C)[130].

Cinetica acetolizei este de ordinul întîi [131]. Raportul produșilor de reacție variază însă cu concentrația acetatului prezent în mediul de reacție, cantitatea de produs netranspus (C) crescînd cu creșterea concentrației acetatului de sodiu [130,131]. Variația raportului C/B, dacă acetatul de sodiu este în exces constant față de tosilat este liniară, dreapta obținută netrecînd prin origine. Aceste fapte ne arată că produșii cu punte rezultă

[130] E. CIORĂNESCU, M. BANCIU, R. JELESCU, M. RENTZEA, M. ELIAN și C. D. NENIȚESCU, în „Revue Roumaine de Chimie", *14*, 911 (1969).

[131] M. VOICU și F. BADEA, în „Revue Roumaine de Chimie", *14*, 929 (1969).

printr-o singură reacţie (unimoleculară), iar produsul netranspus printr-o reacţie pseudounimoleculară (solvoliză bimoleculară obişnuită) cuplată cu o reacţie de deplasare prin ion de acetat[131].

Un exemplu puţin diferit de îmbinare a metodei cinetice cu analiza produşilor de reacţie îl oferă hidroliza sulfonaţilor de 2-octil în dioxan apos în prezenţă de ion azidă[8]. Din variaţia raportului dintre azida şi alcoolul format precum şi din vitezele observate în prezenţa şi absenţa ionului azidă se trage concluzia că în reacţie sînt implicaţi numai perechi de ioni. S-a demonstrat că raportul dintre azidă şi alcoolul format într-o reacţie de tip unimolecular poate constitui un criteriu pentru decelarea perechilor de ioni [132].

3.3.2. Metoda atomilor marcaţi

În cazul reacţiilor simple, studiul produşilor de reacţie nu ne poate da, decît rareori, indicaţii asupra naturii intermediarilor de reacţie. Astfel, de exemplu, în solvolizele arensulfonaţilor de 2-fenil-etil, *27*, nu se izolează decît un singur produs de reacţie, deşi datele cinetice (vezi pag. 145) ar indica o participare substanţială a grupei fenil la centrul de reacţie.

$$C_6H_5-(CH_2)_2-OSO_2Ar + SH \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-S + ArSO_3H$$

27 SH = dizolvant

O demonstrare chimică a acestei participări ar necesita evidenţierea migrării fenilului din β în α, ceea ce evident în cazul derivaţilor *27* nu este posibilă prin metode chimice obişnuite. Dacă însă se marchează izotopic atomul de carbon din α există posibilitatea evidenţierii migrării fenilului. Se constată că această transpoziţie este funcţie de natura dizolvantului folosit; ea este de numai 0,3% în etanol apos, de 5,5% în acid acetic, de 45% în acid formic [133] şi de 50% în acid trifluoracetic [50].

[132] R. A. SNEEN, J. V. CARTER şi P. S. KAY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2594 (1966); v. şi D. J. RABER, J. M. HARRIS, R. E. HALL şi P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 4821 (1971).

[133] C. C. LEE, G. P. SLATER şi J. W. T. SPINKS în „Can. J. Chem.", *35*, 1417 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

Se demonstrează astfel și prin criteriul produșilor de reacție că participarea fenilului la centrul de reacție este funcție de dizolvantul folosit.

Această metodă a dobîndit în ultima vreme o importanță din ce în ce mai mare [129]; alte exemple vor fi discutate în capitolul IV.

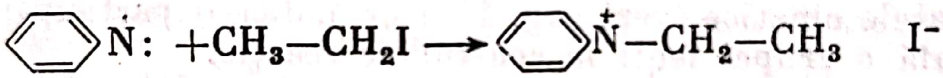
4. PROBLEME

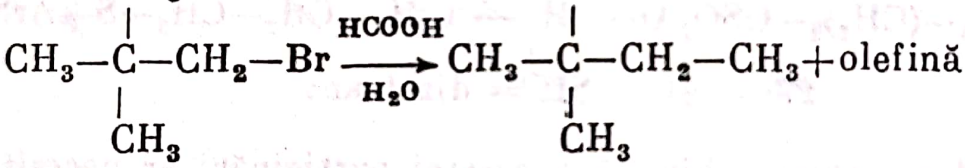
1. Ce tip de mecanism (unimolecular sau bimolecular) atribuiți următoarelor reacții:

a) $N_3^- + (CH_3)_3CBr \xrightarrow[\text{apoasă}]{\text{acetonă}} (CH_3)_3CN_3 + (CH_3)_3COH$

b) $\overset{*}{Cl}^- + (CH_3)_3CCl \xrightarrow[\text{anhidră}]{\text{acetonă}} (CH_3)_3C\overset{*}{Cl} + \text{olefină}$

c) $C_6H_5-CH_2-CH_2-OSO_2Ar + EtOH \longrightarrow$
$\longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-OEt + ArSO_3H$

d) 

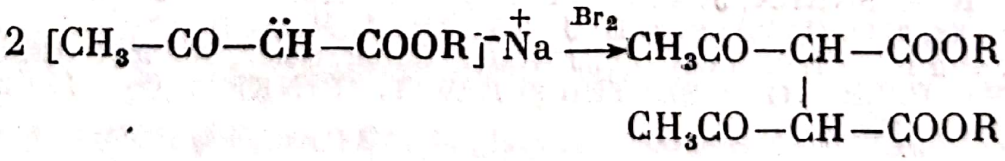
e) 

2. Indicați care este grupa deplasată (X) și care este reactantul nucleofil în următoarele reacții:

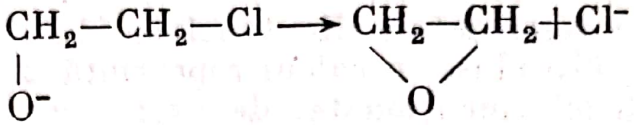
a) $HBr + ROH \xrightarrow{\text{apă}} RBr + H_2O$

b) $HONO + R-NH_2 \xrightarrow{H^+} R-OH + H_2O + N_2$

c) $R_2\overset{+}{S}\,Br^- \longrightarrow R_2S + RBr$

d) 

3. Care dintre reacţiile de mai jos va avea viteza de reacţie mai mare (admiţînd condiţiile de mediu identice)? Justificaţi răspunsul.

a) 

b) $CH_3O^- + CH_3Cl \longrightarrow CH_3-O-CH_3 + Cl^-$

4. Următoarea reacţie de izomerizare:

$$CH_3-COOR' \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3-COOR''$$

este catalizată de prezenţa acizilor puternici. Ce mecanisme de reacţie se pot formula pentru această reacţie în următoarele variante:

a) Viteza de reacţie este de ordinul întîi în raport cu concentraţia stoechiometrică a acidului mineral.

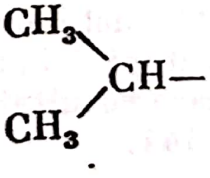
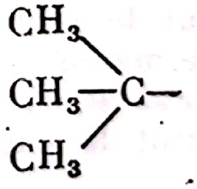
b) Dacă acidul mineral se găseşte în proporţie catalitică faţă de acetatul iniţial, concentraţia acidului disponibil iniţial se reduce de cca 20 de ori şi revine la valoarea iniţială abia spre sfîrşitul reacţiei.

5. Considerînd că efectele sterice pot fi neglijate în hidroliza (în EtOH) alcalină a bromurii de metil şi bromurii de etil, se cere:

a) să se determine valoarea parametrului s din relaţia:

$$\lg \frac{k_{CH_3CH_2Br}}{k_{R-CH_2Br}} = \rho^*\sigma^* + sEs$$

luîndu-se ca bază de calcul următoarele viteze relative:

R(în R—CH_2—Br)	CH_3—	CH_3—CH_2—		
relativ	1	0,82	0,030	0,0000042

b) Considerînd valoarea s de mai sus, să se calculeze care ar trebui să fie viteza de hidroliză a bromurii de t-butil, dacă aceasta ar reacţiona după un mecanism bimolecular.

Scanned with OKEN Scanner

c) Calculați de cîte ori reacționează mai rapid în realitate bromura de *t*-butil față de valoarea prezisă teoretic din considerarea efectelor polare și sterice.

Indicație: se folosesc datele din tabelele II-6, II-7 și III-1. Valorile σ^* și E_s introduse în calcul reprezintă $\Sigma\sigma^*$ și ΣE_s ale valorilor din tabelele menționate, de ex.:

$$\sigma^*_{(CH_3)} = 3\,\sigma^*_H = 1{,}5;\quad \sigma^*_{(CH_3-CH_2)} = 2\sigma^*_H + \sigma^*_{CH_3} \simeq 1{,}0 \text{ etc.}$$

6. Să se demonstreze că efectul inductiv al grupei fenil din β nu trebuie să depindă de natura atomilor de carbon (primari, secundari, terțiari) din α și din β.

7. Să se demonstreze că în cazul în care $k_{R-X}/k_{R-X'}$ este constant în raport cu structura grupei R, valoarea lui ρ^* nu trebuie să depindă de natura grupei deplasate X.

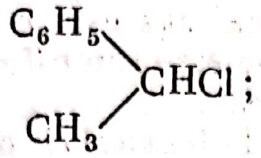
8. Se dau următoarele constante de acetoliză (la 70°):

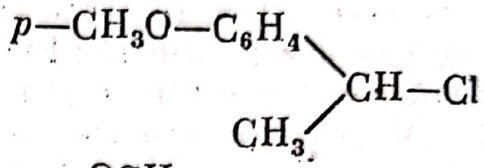
Substrat:	$k_{70°}(s^{-1})$:
$C_6H_5—CH_2—CH_2—OTs$	$1{,}72\cdot10^{-7}$
$CH_3—CH_2—OTs$	$4{,}55\cdot10^{-7}$
$(CH_3)_2CH—OBs$	$1{,}30\cdot10^{-6}$

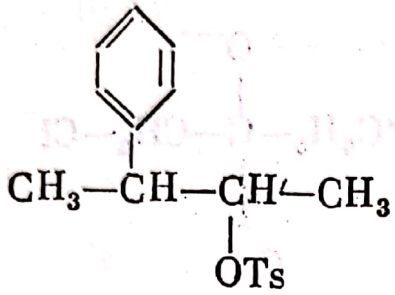
Cunoscîndu-se că valoarea $\rho^*_{R_2CHOBs} = -3{,}5$ și că raportul $k_{ROBs}/k_{ROTs} \simeq 3{,}5$ se cere: a) să se aprecieze care ar trebui să fie valoarea ipotetică a constantei de viteză unimoleculară pentru acetoliza tosilatului de etil; b) să se aprecieze care este efectul de asistență anchimerică produs de grupa fenil din β știind că marcarea izotopică indică o migrare a fenilului în α de 5,5%; c) să se compare rezultatele obținute în acest caz cu exemplul citat la pag. 144.

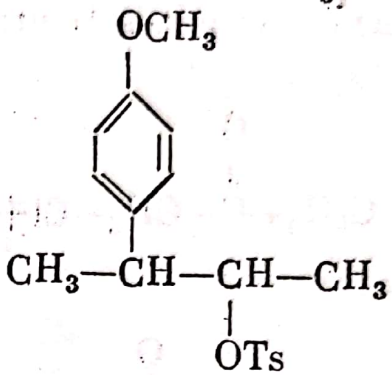
9. Ce explicație se poate da faptului că valorile ρ^* nu sînt aceleași în acetoliza *p*-toluensulfonaților (ROTs) și *p*-brombenzensulfonaților (ROBs)?.

10. La care din derivații de mai jos este de așteptat să se observe în solvoliză efectul legii maselor? Să se justifice răspunsul:

a) 

b) 

c) 

d) 

11. Să se precizeze dacă reacțiile de dezaminare (RNH_2+HONO) ar trebui sau nu să fie influențate de creșterea acidității dizolvantului.

12. Solvoliza tosilaților de benzil este corelată de valorile σ^+—Brown. Valoarea constantelor ρ este de —6,04 în acid formic și de —6,14 în acid acetic. Să se compare aceste valori cu valorile Y ale celor doi dizolvanți. Ce concluzii se pot trage?

13. Să se precizeze care va fi ordinea de reactivitate *observată* a halogenurilor de litiu în dizolvanții de mai jos. Să se justifice răspunsul; a) formamidă ($\varepsilon_{20°} = 109$), b) acid fluorhidric ($\varepsilon_{0°} = 84$), c) dimetilsulfoxid ($\varepsilon_{20°} = 49{,}5$), d) eter etilic ($\varepsilon_{20°} = 43{,}4$).

14. Valorile din tabelul de mai jos satisfac următoarea relație liniară:

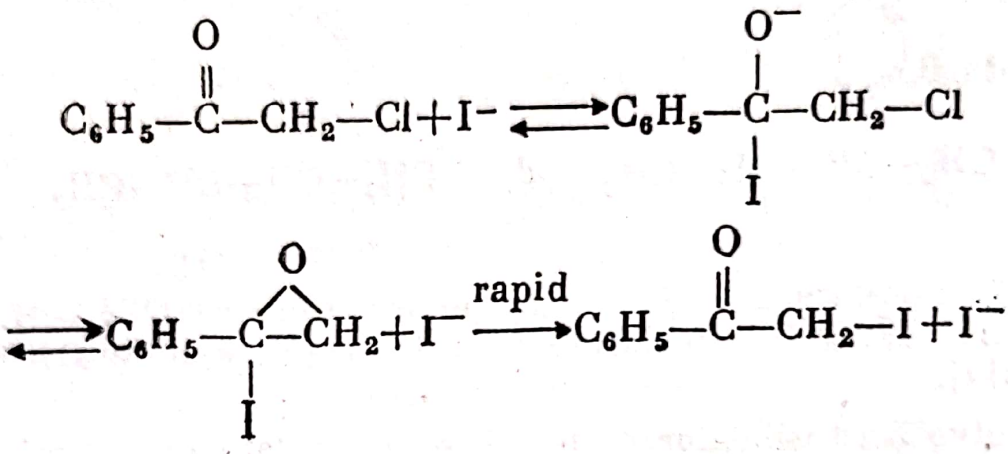
$$\lg k_{rel} = -2{,}60 + 2{,}83 \lg \frac{k_N}{k_S},$$

în care k_N este viteza reacției cu ion azidă, iar k_S — viteza reacției cu dizolvantul.

Substrat	k_{rel}	k_N/k_S
$(CH_3)_3CCl$	1	$1{,}45 \cdot 10^1$
$(C_6H_5)_2CHCl$	$6{,}50 \cdot 10^1$	$6{,}10 \cdot 10^1$
$C_6H_5-CHCl-CH=CH-CH_3$	$9{,}40 \cdot 10^2$	$2{,}10 \cdot 10^2$
$(CH_3)_2CCl-CH=CH_2$	$1{,}17 \cdot 10^3$	$3{,}90 \cdot 10^2$
p-$CH_3-C_6H_4-CHCl-CH=CH-CH_3$	$9{,}40 \cdot 10^3$	$8{,}15 \cdot 10^2$
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2CHCl$	$3{,}72 \cdot 10^4$	$8{,}70 \cdot 10^2$
$(C_6H_5)_3C-Cl$	$1{,}95 \cdot 10^7$	$1{,}12 \cdot 10^4$

Se cere: a) să se arate că relaţia de mai sus este o relaţie liniară de energie liberă; b) să se arate care este semnificaţia celor două constante din relaţie (—2,60 şi 2,83).

15. Mecanismul reacţiei de deplasare a halogenului din ω-cloracetofenonă ar putea fi următorul:



S-a constatat că în reacţia de schimb izotopic: $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHCl-C_6H_5 + \overset{*}{Cl}^- \longrightarrow C_6H_5CO-C\overset{*}{H}ClC_6H_5 + Cl^-$ raportul $k_{schimb}/k_{inversie}$ este 0,985.

Să se arate dacă acest rezultat este sau nu în acord cu mecanismul epoxidic.

16. Se constată că substituţia în β cu deuteriu micşorează vitezele de solvoliză ale următorilor derivaţi:

Substrat	$(CD_3)_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CD_2-CH_3$	$(CH_3)_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CD_2-CH_3$	$C_2H_5-CD_2-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CD_3$
k_D/k_H	0,43	0,71	0,72

Ce explicaţie se poate da acestui efect?

17. În trifluoracetoliza tosilatului de 2-feniletil se constată că în produsul de reacţie fenilul a migrat în poziţia α în proporţie de 50%. Dacă solvoliza se opreşte înainte de sfîrşitul reacţiei, se constată că fenilul în tosilatul nereacţionat a migrat numai într-o proporţie de 5%.

Ce indică acest rezultat?

Scanned with OKEN Scanner

18. Să se precizeze semnul rotațiilor specifice în următoarele reacții:

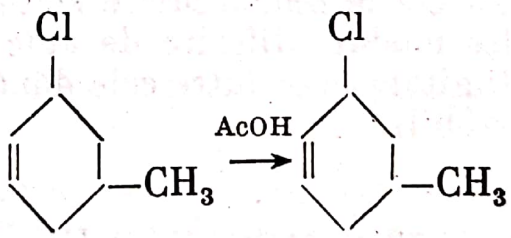
a) $C_6H_{13}-\underset{\underset{(-)}{Cl}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[\text{acetonă anhidră}]{N_3^-} C_6H_{13}-\underset{\underset{(?)}{N_3}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{red} C_6H_{13}-\underset{\underset{(?)}{NH_2}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

$\longrightarrow C_6H_{13}-\underset{\underset{(?)}{{}^+N(CH_3)_3}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

b) $CH_3-\underset{\underset{\textit{treo}\ (+)}{OH}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\underset{(?)}{Br}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[HBr]{} CH_3-\overset{Br^+}{CH}-CH-CH_3 \longrightarrow$

$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{(?)}{Br}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\underset{(?)}{Br}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

c)



trans (−) *trans* (?)

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

Reactivitatea în substituția nucleofilă la carbonul saturat

În capitolul precedent s-a arătat că există două tipuri de mecanisme în substituția nucleofilă, un mecanism bimolecular și un mecanism unimolecular și s-a discutat care sînt criteriile de recunoaștere a acestor mecanisme. În discutarea acestor criterii am fost nevoiți încă de la început să recunoaștem că există două moduri diferite în care se poate produce ionizarea unimoleculară, anume cu sau fără intervenția directă a grupelor vecine la centrul reacției. Problemele de reactivitate în substituția nucleofilă nu au fost atacate decît în măsura în care acestea erau necesare în explicarea criteriilor de identificare a mecanismelor de reacție. Capitolul de față va fi interesat în ceea ce determină reactivitatea în substituția nucleofilă. Se va recunoaște astfel că și în cazul substituției nucleofile bimoleculare sîntem obligați să ne imaginăm mai multe moduri diferite de atac ale reactantului nucleofil și că o delimitare netă între cele două tipuri de mecanism nu se poate stabili.

1. DELIMITAREA ÎNTRE MECANISMUL UNIMOLECULAR ȘI BIMOLECULAR

Încă de la început, Ingold, Hughes și col.[1-3] au atras atenția asupra faptului că între mecanismul unimolecular și bimolecular

[1] J. L. GLEAVE, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1935*, 236.

[2] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și U. G. SHAPIRO, în „J. Chem. Soc.", *1936*, 225.

[3] E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „Trans. Faraday Soc. " *37*, 657 (1941).

nu poate să existe o delimitare netă. Astfel, ne putem imagina că în orice substituție nucleofilă, în vecinătatea moleculei R—X în care legătura C—X începe să se rupă, există o moleculă Y: posedînd electroni neparticipanți (reactant sau dizolvant) și că pe măsură ce legătura C—X se rupe, perechea de electroni a moleculei Y: poate interacționa cu orbitalul parțial vacant al atomului de carbon de la care X: se depărtează. Dacă această interacțiune este slabă, efectul va consta în solvatarea ionului R^+, iar reacția va avea caracterul unei reacții unimoleculare; dacă interacțiunea este puternică ea va duce la formarea unei covalențe, iar reacția va avea caracter bimolecular[4]. Gradația între aceste două situații limită va fi determinată în primul rînd de structura lui R și de tăria legăturii R—X.

Ne putem imagina[5] că particula care suferă reacția se găsește într-un volum elementar v din volumul total, V, astfel că $v \ll V$. Dacă se notează cu c concentrația reactantului nucleofil Y: și cu n numărul de particule a acestui reactant conținute în volumul V, atunci

$$c = \frac{n}{NV}, \tag{1}$$

în care N este numărul lui Avogadro.

În substituția bimoleculară, particula R—X nu va suferi reacția decît dacă în volumul elementar v se găsește o particulă de reactant nucleofil Y:. În substituția unimoleculară, probabilitatea ruperii legăturii R—X este independentă de prezența sau absența reactantului nucleofil Y:. Probabilitatea ca în volumul elementar v să se găsească cel puțin o moleculă de reactant nucleofil va fi:

$$1 - \left(1 - \frac{v}{V}\right)^n = 1 - e^{-cNv} = 1 - e^{-\beta c}; \tag{2}$$

în care β este Nv.

Dacă se notează cu k_1 și k_2 constantele de viteză ale celor două procese (unimolecular și bimolecular) viteza va fi atunci redată de:

$$\text{viteză} = \{k_1 + k_2 (1 - e^{-\beta c})\} [RX] \tag{3}$$

Dacă parametrul β este mic, ecuația (3) devine:

$$\text{viteză} = k_1[RX] + k_2\beta c[RX] \tag{3a}$$

iar dacă β este mare:

$$\text{viteză} = (k_1 + k_2)[RX] \tag{3b}$$

[4] J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Comp. New York, 1962, p. 138.

[5] M. L. BIRD, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 634.

Cum însă parametrul β poate varia între aceste extreme, este de aşteptat ca pentru substraturi capabile să reacţioneze atît unimolecular, cît şi bimolecular cinetica observată să nu fie tocmai simplă[5].

Întrucît într-o substituţie nucleofilă pot interveni atît mecanismul unimolecular cît şi cel bimolecular, se poate considera că în cazul general viteza de reacţie va fi dată de o ecuaţie de forma:

$$\text{viteză} = k_1 [RX] + k_2 [RX] [Y:], \qquad (4)$$

în care k_1 este constanta de viteză unimoleculară (s^{-1}), iar k_2 — — constanta de viteză bimoleculară ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$).

Ceea ce va determina în ultimă instanţă ca reacţia să apară ca unimoleculară sau bimoleculară va fi raportul dintre k_1 şi k_2 [Y]. Pentru $k_1 \gg k_2$ [Y] reacţia va apărea unimoleculară, pentru $k_1 \ll k_2$ [Y] bimoleculară; desigur că sînt de imaginat şi situaţii pentru care $k_1 \simeq k_2$ [Y], substituţia avînd în acest caz caracterul celor două tipuri de mecanisme. O asemenea substituţie de caz limită („*borderline*“ *nucleophilic substitution*)[5,6,7,8,9,10] poate fi privită nu numai ca o reacţie decurgînd prin două mecanisme paralele (4), ci şi ca o reacţie decurgînd printr-un singur mecanism, în care interacţiunea dintre orbitalul atomului de carbon şi reactantul nucleofil nu este nici destul de puternică ca să corespundă mecanismului bimolecular şi nici destul de slabă ca reacţia să poată fi privită drept o simplă solvatare[4,11]. Aceste două interpretări, diferite, rezultă din faptul că relaţia de tip (4) nu a putut fi stabilită cu certitudine decît în foarte puţine cazuri.

[6] C. K. INGOLD, „*Structure and Mechanism in Organic Chemistry*“, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 313.

[7] S. WINSTEIN, E. GRUNWALD şi H.W. JONES, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *73*, 2700 (1951).

[8] V. GOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1956*, 4633.

[9] P. CASAPIERI şi E. R. SWART, în „J. Chem. Soc.“, *1961*, 4342.

[10] P. CASAPIERI şi E. R. SWART, în „J. Chem. Soc.“, *1963*, 1254.

[11] N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD şi D. C. IFFLAND, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *77*, 6269 (1955); V. J. SHINER, Jr., M.W. RAPP şi H.R. PINNICK, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.“, *92* 232 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu din care poate rezulta incertitudinea rezultatelor cinetice în atribuirea mecanismului „*borderline*" este substituția izotopică a clorurii de *n*-hexil în dietilenglicol[12]. Ecuația de viteză stabilită pentru această reacție corespunde ecuației (4). Se constată însă că, concomitent cu schimbul izotopic, are loc și o eliminare reversibilă de acid, cu formare de olefină:

$$C_6H_{13}—Cl \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1,\ K}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12} + HCl,$$

în care

$$K = \frac{[C_6H_{12}]\,[HCl]}{[C_6H_{13}Cl]} = \frac{k'_1}{k'_{-1}}. \qquad (5)$$

Hexena formată poate suferi reacții de adiție de HCl cu formare de clorhexan: proporția de clorhexan radioactiv format pr in reacția de adiție va fi determinată de viteza adiției acidului clorhidric la dubla legătură, adică:

$$\text{Viteză} = k'_{-1}\,[C_6H_{12}]\,[HCl] = k'_1\,[C_6H_{13}Cl]. \qquad (6)$$

Termenul de ordinul întîi din ecuația (4) este dat astfel de reacția de adiție de HCl la olefină a cărei viteză este exprimată prin relația (6), și deci ecuația de tip (4) nu corespunde suprapunerii celor două mecanisme de substituție, bimolecular și unimolecular, cum ar fi apărut la început. După părerea autorului de față, singurele cazuri în care o relație de tip (4) poate fi considerată ca exact dovedită corespund acelor situații în care k_1 reprezintă constanta vitezei de ionizare unimoleculară asistată de grupe vecine.

În substituțiile care pot decurge prin ambele mecanisme, predominarea primului sau celui de-al doilea termen din ecuația (4) este determinată de natura mediului. Cu cît mediul va fi mai nucleofil cu atît cerințele centrului de reacție la particu-

[12] O. CHRIST și H. ELIAS, în „Chem. Ber.", *99*, 1 (1966).

larităţile structurale ale substratului vor fi mai mici, şi deci primul termen al ecuaţiei va fi mai mic în raport cu al doilea. Dimpotrivă, într-un mediu bun ionizant sau slab nucleofil primul termen al ecuaţiei va precumpăni asupra celui de-al doilea, reacţia apărînd net unimoleculară. Acidul formic, acidul trifluoracetic sînt buni ionizanţi, dar nucleofili slabi. Ei vor favoriza ionizările unimoleculare. Alcoolii sînt ionizanţi mai slabi dar foarte buni nucleofili. Un dizolvant special este acidul acetic, ale cărui putere de ionizare şi activitate nucleofilă sînt mici, permiţînd astfel observarea jocului acestor efecte asupra reactivităţii substratului. Nu este deci de mirare că majoritatea studiilor privind mersul substituţiei nucleofile au fost efectuate în acest dizolvant.

2. EFECTE ELECTRONICE

2.1. DERIVAŢI DE ALCHIL ŞI CICLOALCHIL

Efectele electronice care determină reactivitatea derivaţilor de alchil şi cicloalchil sînt polaritatea şi polarizabilitatea legăturii C—X, precum şi efectele inductive ale grupelor alchil (cicloalchil) legate de centrul de reacţie.

a) *Legătura* C—X. Cu cît energia de disociere a legăturii C—X va fi mai mică şi cu cît afinitatea lui X pentru electroni va fi mai mare, cu atît reactivitatea substratului, R—X, va fi mai mare. Aceşti factori joacă un rol important în mecanismul unimolecular. În mecanismul bimolecular energia de disociere a legăturii C—X fiind în parte compensată de energia formării legăturii noi, efectele de polarizabilitate ale legăturii C—X sînt mult mai importante. Din aceste motive, o aceeaşi grupă X va avea reactivităţi diferite în cele două mecanisme (unimolecular şi bimolecular). Aprecieri asupra reactivităţii în cele două tipuri de substituţie, funcţie de natura lui X, se pot obţine din raportul k_{ROTs}/k_{R-Br}[13,14]. Acest raport este subunitar în mecanismul bimolecular şi supraunitar în cel unimolecular.

[13] H. M. R. HOFFMAN, în „J. Chem. Soc.", *1965*, 6753, 6762.
[14] R. G. PEARSON şi J. SONGSTAD, în „J. Org. Chem.", *32*, 2899 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Derivații secundari având o situație limită (*borderline*), variera naturii lui X poate determina schimbarea mecanismului. Aceasta poate fi ușor demonstrată cu ajutorul rapoartelor k_{RCHXCH_3}/k_{RCH_2X} (vezi tabelul IV.1). Raportul este subunitar sau unitar în reacții bimoleculare și supraunitar mare în reacții unimoleculare. Din tabel mai rezultă, după cum era și de așteptat, că raportul depinde și de dizolvantul folosit.

S-a pus problema dacă regiunea limită nu ar putea fi deplasată de la derivații secundari la primari prin alegerea unei grupe X potrivite și a unui mediu bun ionizant. Streitwieser, Wilkins și Kiehlmann[15] au studiat în acest sens solvoliza trifluormetansul-

TABELUL IV. 1

Vitezele relative ale derivaților de i-propil și *t-butil în raport cu derivații de etil respectiv i-propil corespunzători* [a)]

Reacția	$k_{tC_3H_7}/k_{C_2H_5}$	$k_{tC_4H_9}/k_{iC_3H_7}$
R-Br, C_2H_5OH abs., 50°	0,76	1.140
R-Br, C_2H_5-OH apos, 50°	1,4	17.000
R-Cl, C_2H_5—OH, 25°	—	55.000[b)]
ROTs, dioxan apos, 50°	1,42	—
ROTs, C_2H_5OH abs., 75°	5,0	—
ROTs, CH_3COOH, 75°	51,0	—
R-OTs, HCOOH, 75°	202	—
R-Br, HCOOH, 100,2°	27	10^6

a) După A. Streitwieser Jr., în „Chem. Rev.", *56*, 644, 646 (1956).
b) După H. C. Brown, M. H. Rey, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5008, (1964).

fonatului de etil, $CF_3SO_2 - OCH_2CH_3$, grupa trifluormetansulfonil fiind una dintre cele mai bune grupe deplasabile (*leaving group*). Din corelarea cu parametrii Y și din valoarea raportului $k_{alc.\ apos}/k_{CH_3COOH}$ (vezi cap. III, secțiunea 3.1.3.) s-a tras concluzia că reacția este bimoleculară. În același sens pledează și valoarea k_H/k_D pentru substituția cu deuteriu în poziția α sau β a grupei etil (pentru semnificația acestor efecte vezi Halevi[16] și p. 669).

[15] A. STREITWIESER, JR., C. L. WILKINS și E. KIEHLMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1598 (1968).
[16] E. A. HALEVI, în „Progr. Phys. Org. Chem.", *1*, 109 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu în care mecanismul unimolecular la derivații primari pare a fi demonstrat este formoliza bromurii de *n*-butil[17]. Demonstrația se bazează pe studierea efectelor produse asupra vitezei de reacție la adaos de formiat de calciu, adaos de apă, înlocuirea halogenului, precum și corelarea constantelor de viteză ale solvolizei bromurii de *n*-butil cu cele ale clorurii de *t*-butil în amestec apă-acid formic. Deși aceste rezultate indică posibilitatea unei reacții unimoleculare apare ciudat faptul că mecanismul unimolecular nu a putut fi evidențiat și la derivații de etil, după cum am arătat mai sus. Este posibil ca efectele sterice sau conformaționale la alchilii superiori să joace rolul hotărîtor în deplasarea mecanismului către SN1.

b) *Efecte inductive*. Efectele inductive operează diferit în cele două tipuri de mecanisme. În mecanismul unimolecular grupele alchil vor stabiliza starea de tranziție, fapt care rezultă din datele tabelului IV.2.

După cum se vede din acest tabel, formarea ionului terțiar este favorizată cu cca. 17—19 kcal față de ionul secundar. Din raportul $k_{t\mathrm{Bu}}/k_{i\mathrm{Pr}}$ (tabelul IV.1) deducem însă că ionul de *t*-butil este în cel mai bun caz favorizat față de ionul secundar cu numai 8—9 kcal/mol. Această diferență arată o solvatare mai bună a ionilor secundari în comparație cu cei terțiari. Solvatarea ioni-

TABELUL IV. 2

Energetica formării ionilor de carboniu conform reacției $R-X \rightarrow R^+ + X^-$ [a]

R^+	ΔH(kcal/mol)		
	X = Cl	X = Br	X = I
CH_3^+	220	215	208
$CH_3-CH_2^+$	192	183	176
$CH_3-CH_2-CH_2^+$	177	161	161
$(CH_3)_2CH^+$	168	150	149
$(CH_3)_3C^+$	149	132	132
$CH_2=CH_2CH_2^+$	158	150	145
$C_6H_5CH_2^+$	112	141	137

a) După A. STREITWIESER, Jr., în „Chem. Rev.", *56*, 614 (1956).

[17] J. J. DELPUECH, în „Bull. Soc. chim. France", *1966*, 1598.

lor în reacţiile unimoleculare este de mare importanţă iar rolul dizolvantului a fost subliniat de Doering şi Zeiss[18].

În substituţia nucleofilă bimoleculară prezenţa grupelor alchil la centrul de reacţie micşorează reactivitatea substratului. Aceasta se explică prin faptul că grupele alchil, datorită efectului lor inductiv + I, măresc densitatea de electroni la centrul de reacţie şi astfel micşorează afinitatea acestuia pentru reactantul Y:-

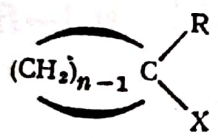
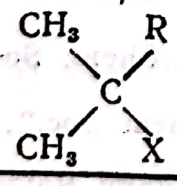
$$\begin{matrix} R\searrow \\ R\nearrow \end{matrix} CH-X.$$

Într-o altă interpretare, influenţa grupelor alchil asupra reactivităţii în SN2 se consideră a fi mai mult de natură sterică. Este greu însă de spus cît anume din efectul de întîrziere se poate atribui efectelor inductive şi cît efectelor sterice.

Reactivitatea cicloalcanilor nu urmează o regulă ca în cazul derivaţilor aciclici (vezi tabelul IV.3).

TABELUL IV. 3

Vitezele relative în substituţia nucleofilă la sisteme ciclice

 n	1 R=H, X=OTs CH_3COOH, 60° a)	2 R=H X=Cl C_2H_5OH 50% a) 95°C	3 R=CH_3, X=Cl C_2H_5OH 80% b) 25°C	4 R=H, X=Br LiI în acetonă 26°C c)
3	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$
4	12	15	0,074	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
5	14	5,2	44	1,6
6	0,88	0,36	0,35	0,01
7	27	—	38	0,98
Substrat de referinţă: 	1	1	1	1

a) J. D. ROBERTS şi V. C. CHAMBERS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5034 (1951)
b) H. C. BROWN şi M. BORKOWSKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 1894 (1952)
c) P. J. FIERENS şi P. VERSHELDEN, în „Bull. Soc. chim. Belges", *61*, 427, 609 (1952)

[18] W. Von E. DOERING şi H. H. ZEISS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 4733 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

După cum rezultă din tabel, reactivităţile derivaţilor secundari (coloanele 1, 2, 4) depind mult de natura ciclului. Astfel, derivaţii ciclopropilici reacţionează în toate cazurile mult mai încet decît toţi ceilalţi derivaţi; aceasta se explică prin asemănarea cu sistemul vinilic[19]. Este surprinzătoare creşterea considerabilă de viteză la derivaţii de ciclobutil[19,20], unde ne-am fi aşteptat la viteze de reacţie apropiate de cele ale derivaţilor ciclopropilici, dat fiind asemănarea structurală a acestor două cicluri. Se pare că această aşteptare este verificată numai în reacţiile cu mecanism bimolecular[21] (coloana 4) şi nu în reacţiile cu mecanism unimolecular (coloanele 1 şi 2). Reactivitatea mare a derivaţilor de ciclopentil şi reactivitatea mai mică a derivaţilor de ciclohexil este de natură conformaţională (secţiunea 3).

Problema reactivităţii derivaţilor de ciclobutil, precum şi a ciclopropilcarbinil derivaţilor, care de asemenea prezintă[22,23] viteze de reacţie neaşteptat de mari, viteze care nu pot fi explicate prin efecte polare sau conformaţionale, va fi tratată în secţiunea 4.

2.2. DERIVAŢI NESATURAŢI

Grupa deplasată X poate fi legată de un atom de carbon nesaturat (derivaţi vinilici) sau de un atom de carbon vecin unei duble legături (derivaţi alilici). Deplasarea nucleofilă la un atom de carbon nesaturat, după cum se ştie, decurge foarte greu; aceasta pe de o parte se datoreşte hibridizării sp^2 a atomilor de carbon din α, iar pe de altă parte datorită posibilităţii de conjugare ce există între electronii p neparticipanţi din grupa X şi electronii π ai dublei legături. Se pot imagina cinci tipuri diferite de

[19] J. D. ROBERTS şi V. C. CHAMBERS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5034 (1951).
[20] H. C. BROWN şi M. BORKOWSKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 1894 (1952).
[21] P. J. C. FIERENS şi P. VERSHELDEN, în „Bull. soc. chim. Belges", *61*, 427, 609 (1952).
[22] J. D. ROBERTS şi R. H. MAZUR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 2509 (1951).
[23] C. G. BERGSTROM şi S. SIEGEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 145 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

mecanisme de deplasare la un atom de carbon vinilic sau acetilenic[24,25].

a) Deplasare directă

$$R-CH=CH-X + Y:^- \longrightarrow R-CH=CH-Y + X^-$$

b) Adiție nucleofilă α urmată de eliminare β:

$$R-CH=CH-X + Y:^- \rightarrow R-\ddot{C}H-CH\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown Y\end{matrix}\Big]^- \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH=CH-Y + X^-$$

c) Adiție nucleofilă β, urmată de eliminare α și transpoziție:

$$R-CH=CH-X \xrightarrow{Y^-} \left[R-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}-\ddot{C}H-X\right]^- \xrightarrow[-X:^-]{} \left[R-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}-\ddot{C}H\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH=CH-Y.$$

d) Adiție electrofilă β urmată de solvoliză:

$$R-CH=CH-X + H^+ \rightarrow$$

$$R-CH_2-\overset{+}{C}H-X \xrightarrow{HOH} R-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown X\end{matrix} \xrightarrow{-XH} R-CH_2-CH=O$$

e) Atac la grupa deplasată

$$R-CH=CH-X+Y:^- \rightleftharpoons [R-CH=\bar{\ddot{C}}H+XY] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-CH=CH-Y$$

[24] H. M. R. HOFFMANN, în „Ann. Repts.", *648*, 152 (1967).
[25] P. E. PETERSON și J. M. INDELICATO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6515 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Dintre aceste cinci mecanisme posibile, cu certitudine au fost dovedite doar două dintre ele, anume deplasarea directă[24] și adiția electrofilă β urmată de solvoliză[25].

Este interesant că în cazul solvolizei unor halogenuri vinilice, în acid acetic și în prezență de acetat de argint, s-a putut demonstra intervenția unui mecanism SN1, în care apar drept intermediari discreți ioni vinilici[25b]. Atomul de carbon deficitar în electroni în acești ioni are o hibridizare *sp*. Chimia cationilor vinilici a fost studiată pe larg în ultima vreme de Hannack[25c].

Deplasarea nucleofilă în sisteme alilice a fost intens studiată[26]. Dubla legătură din β produce în acest caz o accelerare a vitezelor de reacție, atît în mecanismul unimolecular cît și în mecanismul bimolecular.

Depinzînd de condițiile de reacție (dizolvant, reactant nucleofil) acești derivați pot reacționa după ambele mecanisme. Deplasarea mecanismului către mecanismul dorit se poate realiza și prin modificarea structurii substratului. Astfel, introducerea unei grupe metil în clorura de alil permite, în funcție de poziția acesteia, observarea fie numai a reacției unimoleculare (metil în α), fie numai a celei bimoleculare (metil în β), fie concurența dintre cele două mecanisme (metil în γ)[27].

Reactivitatea mărită a derivaților alilici în substituția nucleofilă unimoleculară se explică prin faptul că ionul alilic *1* este stabilizat prin conjugare internă.

$$\underset{\gamma}{R}-\underset{\beta}{CH}=\underset{\alpha}{CH}-\underset{X}{CHR'} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\gamma}{CH}\cdots\overset{\beta}{CH}\cdots\overset{\alpha}{CH}-R' \xrightarrow{k_2} \text{produși.} \quad (7)$$

1

Formarea ionului alilic *1* în reacțiile unimoleculare ale compușilor alilici este demonstrată prin studii cinetice, stereochimice

[25b] D.L. KELSEY și R. G. BERGMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 229 (1970) și literatura citată.

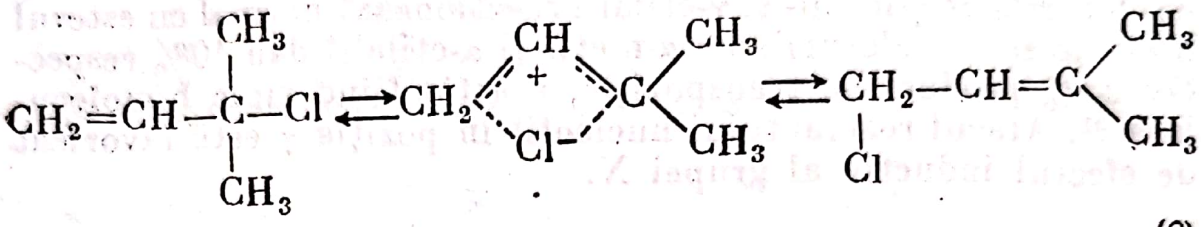
[25c] W. D. PFEIFFER, C. A. BOHN, P. V. R. SCHLEYER, S. BOCHER, C. E. HARDING, K. HUMMEL, M. HANNACK și P. J. STANG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1513 (1971), precum și literatura citată; M. HANNACK, în „Accounts Chem. Res.", *3*, 209 (1970).

[26] R. H. DE WOLFE și W. G. YOUNG, în „Chem. Revs.", *56*, 753 (1956).

[27] L. J. BRUBACHER, L. TREINDL și R. E. ROBERTSON, în J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4611 (1968).

și analiza produșilor de reacție[26]. Faptul că în aceste reacți rezultă atît produși α-substituiți, cît și produși γ-substituiți (produși de transpoziție) indică formarea acestuia. Raportul dintre cei doi produși posibili poate fi uneori prezis cu destulă exactitate din calculele mecanic-cuantice simple care constau în determinarea densităților de electroni în cele două poziții, α, γ[27,28].

În unele reacții unimoleculare ale derivaților alilici s-a dovedit formarea perechilor de ioni de tip *2*.



(8)

2

Astfel Young, Winstein și Goering[29] au observat că acetoliza α, α-dimetilalilclorurii este însoțită de izomerizare la clorura de γ, γ-dimetilalil, iar viteza de izomerizare nu este influențată de adaosul de ioni de clor. Concluzia trasă de autori este că se formează o pereche de ioni, *2*, care poate suferi *întoarcere internă*, atacul gegenionului producîndu-se la atomul de carbon primar. Tot în sprijinul apariției perechilor de ioni pledează și studiul solvolizei *cis*- și *trans*-5-metil-2-ciclohexenilclorurilor optic active[30]; viteza de racemizare a acestora este mai mare în acid acetic (ionizant mai bun) decît în etanol (nucleofil mai bun) deși viteza de solvoliză este mai mare în etanol.

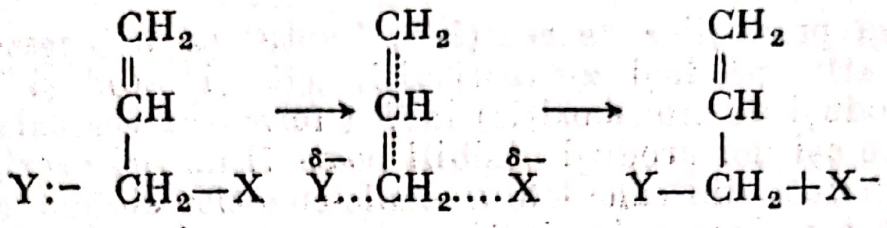
Reactivitatea mărită a derivaților alilici în substituția nucleofilă bimoleculară se datorește stabilizării stării de tranziție, *3*, prin conjugarea orbitalului stării de tranziție cu orbitalul π al dublei legături,

[28] A. STREITWIESER, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley and Sons, New York, 1961, secțiunea 12.3.

[29] W. G. YOUNG, S. WINSTEIN și H. L. GOERING, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 1958 (1951).

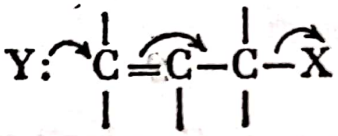
[30] H. L. GOERING, T. D. NEVITT și E. F. SILVERSMITH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5026 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

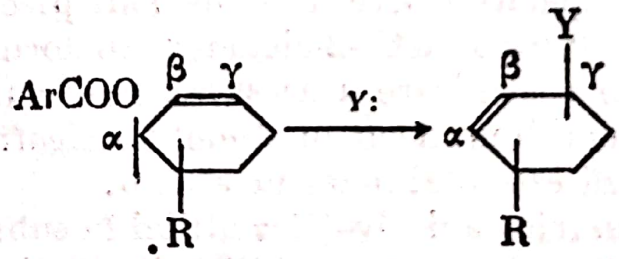


3

Un fapt surprinzător este apariţia transpoziţiilor alilice şi în unele reacţii bimoleculare ale derivaţilor alilici. Astfel, în timp ce clorurile de γ-metil- şi γ-etilalil reacţionează normal cu esterul malonic sodat, clorurile de α-metil şi α-etilalil dau 10% respectiv 23% produşi de transpoziţie, reacţia fiind tipic bimoleculară [31]. Atacul reactantului nucleofil în poziţia γ este favorizat de efectul inductiv al grupei X.



Acest tip de mecanism considerat drept posibil încă de mult timp [32] este simbolizat cu SN2′. S-a demonstrat că asemenea reacţii decurg stereospecific[33,34], reactantul nucleofil Y: atacînd atomul de carbon din γ în *cis* faţă de grupa deplasată din poziţia α



R = CH_3, *i*-$CH(CH_3)_2$, Y = piperidină, ester malonic sodat

[31] R. E. KEPNER, S. WINSTEIN şi W. G. YOUNG, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *71*, 115 (1949).
[32] E. D. HUGHES, în „Trans. Faraday Soc.“, *34*, 185 (1938).
[33] G. STORK şi W. N. WHITE, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *75*, 4119 (1953).
[34] G. STORK şi W. N. WHITE, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 4609 (1956).

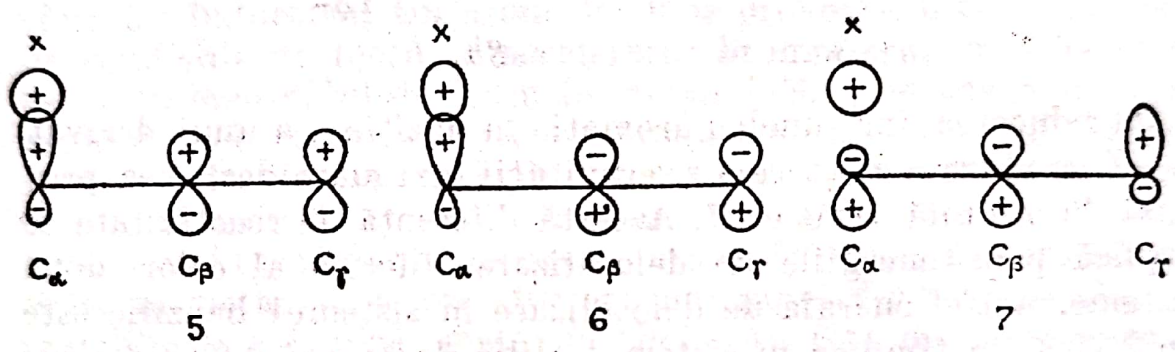
Scanned with OKEN Scanner

Necesitatea atacului reactantului nucleofil Y în *cis* faţă de grupa deplasată X rezultă dintr-un calcul HMO simplu[35]. Se consideră pentru aceasta sistemul de patru electroni a stării de tranziţie *4*.

X ..... C_α ..... C_β ..... C_γ

4

Admiţînd integralele Coulumb şi integralele de întrepătrundere egale între ele, orbitalii moleculari ai acestui sistem se vor asemăna structural cu orbitalii butadienei. Diferenţa va consta în aceea că numai orbitalul de la C_β va fi un orbital *p* pur, orbitalii de la C_α şi C_γ vor avea un caracter pronunţat de orbital hibrid *sp*. Ţinînd seama că orbitalul ocupat inferior este de legătură în toată regiunea celor 4 nuclee iar orbitalul ocupat superior întăreşte legătura dintre atomii C_β şi C_γ, reprezentarea schematică a orbitalilor ocupaţi în starea iniţială este redată de *5* şi *6*.



5

6

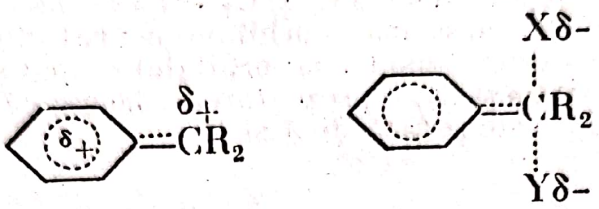
7

Orbitalul vacant inferior *7* va trebui să fie de antilegătură între C_α şi X, de legătură între C_α şi C_β şi de antilegătura între C_β şi C_γ. Conform teoriei atacului frontal[36], reactantul Y va reacţiona cu acest orbital. După cum se vede de mai sus, pentru ca întrepătrunderea să aibă loc, el trebuie să producă atacul prin partea în care se găsea iniţial grupa X.

O dublă legătură mai depărtată de centrul de reacţie poate şi ea influenţa reactivitatea substratului R—X, prin efect inductiv sau prin participarea directă la centrul de reacţie. Efectul inductiv are tendinţa să scadă viteza de reacţie; dacă însă dubla legătură este destul de depărtată, efectul ei este neglijabil. Efectul de participare al dublei legături la centrul de reacţie va duce la creşterea vitezei de reacţie; acest efect va fi discutat în secţiunea 4.

[35] W. DRENTH, în „Rec. Trav. chim.", *86*, 318 (1967).
[36] K. FUKUI, în „Tetrahedron Letters", *1965*, 2427.

Introducerea unuia sau mai multor nuclee aromatice în poziţia α a unui derivat R—X măreşte mult reactivitatea acestuia în substituţia nucleofilă alifatică. Creşterea reactivităţii este determinată pe de o parte de energia mică necesară ruperii legăturii C—X în derivaţii benzilici, iar pe de altă parte de posibilităţile de stabilizare prin conjugare atît a intermediarilor ionici (*8a*) în SN1, cît şi a stării de tranziţie (*8b*) în SN2.



8a *8b*

Introducerea unui nucleu aromatic în poziţia α a unui derivat R—X produce o creştere a reactivităţii mai mare decît cea produsă de o dublă legătură[37]. Această diferenţă de reactivitate se explică prin energiile de delocalizare diferite al celor două sisteme. Astfel energia de delocalizare în sistemul benzilic este de 2,72 β, în timp ce în sistemul alilic de numai 0,82 β (calculate prin metoda HMO). La o concluzie similară se ajunge şi dacă se compară energiile orbitalilor vacanţi inferiori din cele două sisteme.

Substituenţii din nucleul aromatic pot influenţa mersul reacţiei printr-un efect steric şi polar dacă sînt situaţi în *orto* (vezi secţiunea 2.2) şi practic numai prin efect polar dacă sînt situaţi în *meta* şi *para*. În ciuda acestui fapt nu se pot obţine corelări bune $\rho\sigma$ — Hammett, datorită uşurinţei cu care mecanismul de reacţie se deplasează de la bimolecular spre unimolecular. Substituenţii atrăgători de electroni, sărăcind centrul de reacţie în electroni, vor favoriza atacul direct al reactantului nucleofil, substituenţii donori de electroni, dimpotrivă, vor uşura formarea ionului benzilic. Se pot obţine însă corelări bune cu parametrii σ^+ — Brown.

[37] A. STREITWIESER Jr., în „Chem. Rev.", *56*, 571 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

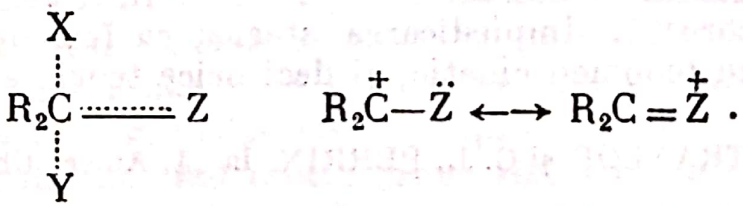
2.4. SUBSTITUȚIA HETEROATOMICĂ

Prezența unui heteroatom (Z) în molecula unui substrat R—X, în apropiere de centrul de reacție, este de așteptat să influențeze mersul reacției prin polaritatea și polarizabilitatea sa.

Dacă în β față de centrul de reacție se găsește un substituent atrăgător de electroni (halogen, oxigen, sulf etc.), acesta prin efectul său inductiv produce o scădere a vitezelor de reacție, ceea ce este o indicație că atomul de carbon este mai pozitiv în starea de tranziție decît în starea inițială[37].

Introducerea în α a unui heteroatom influențează mersul reacției într-un mod mai complex. Astfel înlocuirea grupei metil din bromura de etil cu atomi de Cl, Br sau I provoacă o scădere a vitezelor de reacție, ceea ce era de așteptat din considerarea efectelor inductive. Un atom de fluor provoacă însă, depinzînd de condițiile de lucru, o accelerare; bromfluormetanul reacționează cu metoxidul de sodiu în metanol 50% de cca. 5 ori mai rapid decît bromura de etil[38]. Introducerea unui atom de oxigen în α are un efect și mai puternic asupra vitezelor de reacție; astfel, metoximetilclorura reacționează cu KI în acetonă de cca. 10^3 ori mai rapid decît clorura de *n*-butil[39] iar cu metoxidul de sodiu în metanol, de cca. 10^5 ori mai rapid decît aceasta[40]. În reacțiile de solvoliză, metoximetilclorura este de 10^{13} ori mai reactivă decît clorura de *n*-propil[40].

Creșterea neașteptată a vitezelor de reacție la substraturi conținînd în α atomi de fluor și oxigen este determinată de posibilitățile de stabilizare prin conjugarea electronilor neparticipanți ai heteroatomilor atît cu orbitalul stării de tranziție (*9a*)



9a *9b*

[38] J. HINE, C. H. THOMAS și S. J. EHRENSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3886 (1955).

[39] J. B. CONNANT, W. R. KIRNER și R. E. HUSSEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *47*, 488 (1925).

[40] P. BALLINGER, P. B. D. De La MARE, G. KOHNSTAM și B. M. PRESTT, în „J. Chem. Soc.", *1955*, 3641.

în reacţiile SN2 cît şi cu orbitalul *p* vacant al intermediarului cationic (*9b*) în reacţiile SN1. Acest efect de conjugare primează faţă de efectul inductiv.

Heteroatomii Cl, Br, I au tendinţă mică de a forma duble legături şi din această cauză la aceştia se observă numai efectul inductiv.

Efectul accelerant deosebit de puternic al grupei metoxil în stabilizarea ionilor de carbeniu poate fi folosit ori de cîte ori urmărim să suprimăm participarea unei grupe vecine la centrul reacţiei[41].

3. EFECTE STERICE

Efectul grupelor voluminoase, vecine centrului de reacţie, în micşorarea reactivităţii acestui centru a fost observat de multă vreme. Una dintre primele observaţii în acest sens a fost făcută de Hofmann[42] care a observat că dimetilanilinele conţinînd grupe metil în poziţiile *orto* nu reacţionează cu iodura de metil. Efectul steric al grupelor din *orto* a fost demonstrat mai tîrziu de Kehrmann în reacţiile benzochinonelor[43,44] şi de V. Meyer în reacţiile acizilor benzoici *o*-disubstituiţi [45,46,47]. O prezentare generală a fenomenului cu multiple exemple este făcută de H.C Brown[48].

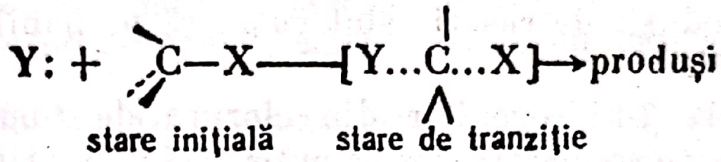
Teoria clasică denumea acest fenomen *împiedicare sterică* şi avea la bază un model geometric al substratului în care grupele voluminoase, ecranînd centrul de reacţie, împiedică accesibilitatea reactantului la acesta. Desigur că în linii generale această idee este corectă. Împiedicarea sterică ca fenomen observabil este însă un fenomen cinetic, şi deci orice teorie a împiedicării

[41] T. G. TRAYLOR şi C. L. PERRIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4934 (1966).
[42] A. W. HOFMANN în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *8*, 61 (1872).
[43] F. KEHRMANN, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *21*, 3315 (1888).
[44] F. KEHRMANN şi J. MESSINGER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *23*, 3557 (1890).
[45] V. MEYER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *27*, 510 (1894).
[46] V. MEYER şi J. J. SUDBOROUGH, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *27*, 3146 (1894).
[47] V. MEYER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *28*, 3197 (1895).
[48] Pentru o prezentare generală a fenomenului, vezi H. C. BROWN în „J. Chem. Soc.", *1956*, 1248.

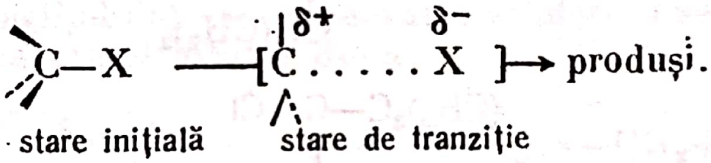
Scanned with OKEN Scanner

sterice trebuie să se refere la modelul stării de tranziție, adică să țină seama de mecanismul particular de reacție[49].

Dacă în starea de tranziție centrul de reacție este mai aglomerat decît în starea inițială, este de așteptat să se observe o *întîrziere sterică*. Dimpotrivă, dacă starea de tranziție este mai puțin aglomerată, teoria prevede o *accelerare sterică*. Aplicarea acestor principii la substituția nucleofilă alifatică ne permite să prezicem că întîrzierea sterică poate să apară în substituția nucleofilă bimoleculară,



în timp ce în substituția unimoleculară ar trebui să se observe o accelerare sterică:



Aceste idei au fost confirmate prin studii sistematice de substituții nucleofile efectuate atît în condiții tipice mecanismului bimolecular, cît și în condiții tipice mecanismului unimolecular.

Ingold, Hughes, de la Mare și col. [50,51], printr-un studiu sistematic al reacțiilor Finkelstein în acetonă anhidră, au observat că efectul steric al grupelor metil asupra centrului de reacție este cel mai puternic cînd aceste grupe sînt situate în β și nu în α; astfel, față de ionul clor, bromura de *t*-butil este de cca. $2 \cdot 10^4$ mai puțin reactivă decît bromura de metil, în timp ce

[49] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 401. Ed. a II-a, 1969, p. 547.

[50] P. B. D. DE LA MARE, L. FOWDEN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și J. D. H. MACKIE, în „J. Chem. Soc.", *1955*, 3200.

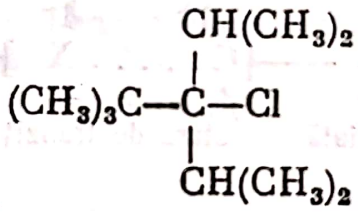
[51] C. K. INGOLD, în „Quart. Revs.", *11*, 1 (1957).

bromura de neopentil este și mai puțin reactivă[51], anume de $2{,}5 \cdot 10^6$ ori.

Bromura de neopentil este la fel de puțin reactivă și în reacția cu etoxid de sodiu în alcool absolut[52], precum și în reacția cu ion de iod în acetonă[51,53]. Condițiile de reacție enunțate mai sus sînt condiții tipice pentru reacții bimoleculare. Produșii de substituție obținuți sînt produși neopentilici netranspuși.

Cu totul alta este situația la hidroliza în acid formic umed, deci în condiții favorabile mecanismului SN1. Bromura de neopentil este numai de 2 ori mai puțin reactivă decît bromura de etil, iar produșii de reacție sînt cu mare probabilitate produși transpuși[54,55].

Substituția β-hidrogenilor din clorura de *t*-butil cu grupe metil produce o accelerare sterică puternică în reacțiile solvolitice. Astfel clorura *10* este de 50 000 de ori mai reactivă decît clorura de *t*-butil[56]. Accelerarea datorită transpoziției în nici un caz nu ar da un factor de viteză atît de mare[57].

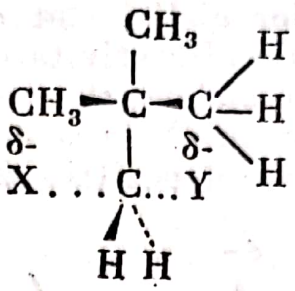


10

Interpretarea teoretică a acestor fapte[51,55] este că în substituția nucleofilă bimoleculară grupele metil din β interferă în starea de tranziție *11* cu reactantul nucleofil Y:

[52] I. DOSTROVSKY și E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1946*, 157.
[53] I. DOSTROVSKY și E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc", *1946*, 161.
[54] I. DOSTROVSKY și E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1946*, 171.
[55] I. DOSTROVSKY, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1946*, 173.
[56] P. D. BARTLETT și M. S. SWAIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 2801 (1955).
[57] E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1961, p. 279.

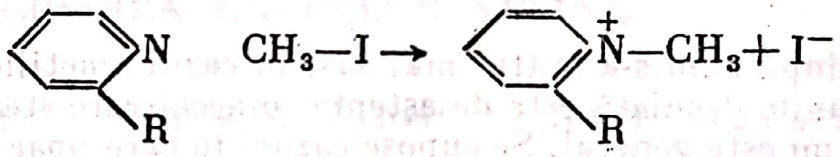
Scanned with OKEN Scanner



11

În substituţiile nucleofile unimoleculare ale substraturilor foarte aglomerate (clorura *10*), accelerarea sterică este determinată de micşorarea îngrămădirii sterice în starea de tranziţie. În cazul bromurii de neopentil, efectul steric nu mai joacă un rol hotărîtor.

În exemplele de mai sus ne-am referit la efectele sterice determinate de prezenţa grupelor voluminoase în substratul R—X. Chiar grupele voluminoase din reactantul nucleofil, dacă se găsesc în apropierea centrului de reacţie, pot duce la întîrzieri sterice. Astfel Brown, Gintis şi Podall[58], studiind reacţia α-alchilpiridinelor cu iodura de metil (un substrat în care efectele sterice sînt neglijabile), au observat o scădere a reactivităţii, în funcţie de natura alchilului din α:

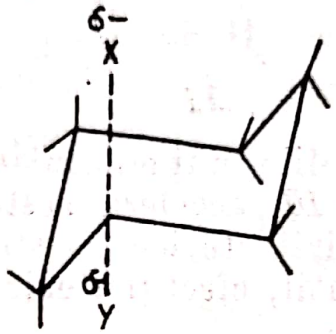


R	H	CH_3	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
viteză relativă	1	0,47	0,072	0,0002.

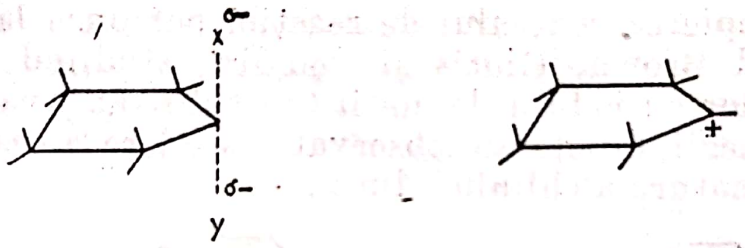
Şi în acest caz, centrul de reacţie (din reactant) este mai aglomerat în starea de tranziţie decît în starea iniţială. Scăderea de viteză este cu atît mai mare, cu cît volumul grupei din α este mai mare.

[58] H. C. BROWN, D. GINTIS şi H. PODALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 5375 (1956).

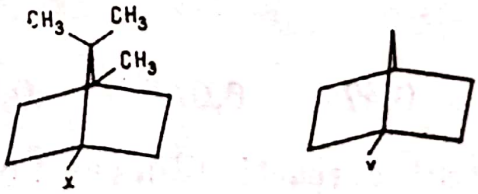
Reactivităţile derivaţilor ciclici sînt determinate în special de efectele conformaţionale. Reactivitatea foarte mică a derivaţilor monosubstituiţi de ciclohexil se explică prin împiedicarea accesibilităţii reactantului Y la centrul de reacţie de către atomii de hidrogen axiali din poziţiile 2, 4 şi 6.



În derivaţii de ciclopentil atacul nucleofil cît şi ionizarea reduc în starea de tranziţie respingerile dintre grupele eclipsate.



Deşi, după cum s-a arătat mai sus, în cazul reacţiilor de substituţie unimoleculară este de aşteptat o accelerare sterică, acest fenomen nu este general. Se cunosc cazuri în care apar întîrzieri sterice; de exemplu derivaţii de 1-bornil (*12a*) şi norbornil (*12b*) sînt nereactivi atît în reacţiile unimoleculare, cît şi în cele bimoleculare[59,60].



12a *12b*

[59] P. D. BARLETT şi L. H. KNOX, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 3184 (1939).

[60] W. von E. DOERING, M. LEVITZ, A. SAYIGH, M. SPRECHER şi W. P. WHELAN, Jr., „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 1008 (1953).

Dacă se ţine seama că în starea de tranziţie a unei reacţii unimoleculare la atomul C_α hibridizarea se schimbă de la sp^3 la sp^2, adică unghiul de valenţă creşte de la 109 la 120° şi molecula tinde să devină plană, faptele observate se pot explica uşor. Un sistem care nu este rigid permite această mărire, respingerile între grupele indirect legate, micşorîndu-se. Un sistem rigid (*12a*, *12b*) în care legăturile atomului de carbon nu au libertate de mişcare nu poate adopta conformaţia plană şi deci ionizarea decurge foarte greu.

Ionul de 1-norbornil a putut fi totuşi recent pus în evidenţă la desaminarea derivaţilor de 1-norbornilamină[61]. Derivaţii de 7-norbornil au de asemenea o reactivitate extrem de mică în reacţiile de solvoliză[62]; ionul de 7-norbornil ar putea fi un ion neclasic sau neplanar[63].

În concluzie, se consideră că schimbarea tipului de hibridizare la atomul de carbon în cursul reacţiilor unimoleculare constituie factorul major în determinarea reactivităţii substratului. Aprecieri asupra efectului produs de schimbarea hibridizării se pot face din frecvenţele de vibraţie ale cetonelor corespunzătoare[64,65] substratului care suferă transformarea.

4. PARTICIPAREA GRUPELOR VECINE

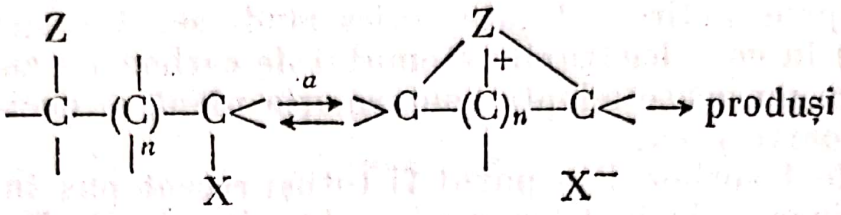
4.1. ASISTENŢA ANCHIMERICĂ. IONI CLASICI ŞI NECLASICI

Grupele vecine pot avea asupra centrului de reacţie şi alte efecte în afara celor discutate pînă acum, şi anume efecte de vecinătate *(neighbouring effects)*, determinate de participarea efectivă a acestor grupe la centrul reacţiei. Participarea la centrul de reacţie poate fi reprezentată ca o reacţie de tip SN2 intramoleculară, în care reactantul este grupa vecină. Datorită factorului entro-

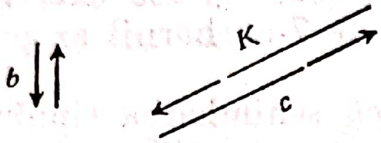
[61] E. H. WHITE, H. P. TIWARI şi M. J. TODD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4734 (1968).
[62] S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON şi R. B. WOODWARD în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 4183 (1955).
[63] P. G. GASSMAN, J. M. HORNBACK şi J. L. MARSHALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6238 (1968).
[64] P. von R. SCHLEYER în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1854 (1964).
[65] P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1856 (1964)

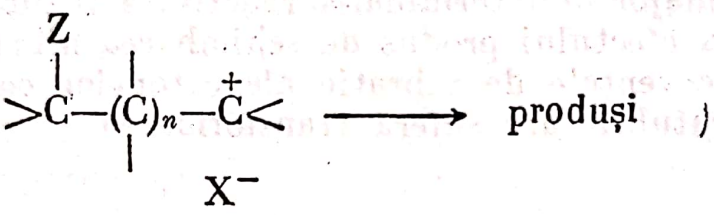
Scanned with OKEN Scanner

pic foarte favorabil, grupe care în mod normal nu sînt nucleofile se dovedesc a fi deosebit de eficace în asistarea ionizării unimoleculare. Reacţia unui derivat oarecare posedînd o grupă vecină Z ar putea fi reprezentată schematic în modul următor:



13





14

După cum rezultă din această schemă, ionizarea poate decurge fie pe calea *a*, cu participarea grupei vecine Z (asistenţă anchimerică[66]), care duce la ionul *13*, fie pe calea *b*, ionizarea neasistată, care duce la ionul *14*; ionizarea asistată trebuie să decurgă mai rapid decît cea neasistată. Între cei doi ioni, *13* şi *14*, este posibil să se stabilească un echilibru (calea *c*), în care un ion de carbeniu obişnuit (*14*) poate trece reversibil într-un ion *13* în care orbitalul vacant la C_α este ocupat (parţial sau total) de electronii grupei Z.

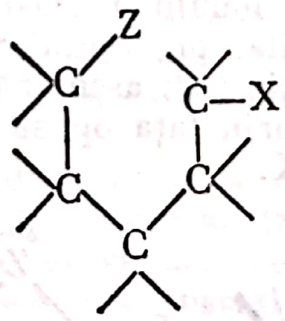
Trebuie menţionat că în timp ce participarea grupei vecine la procesul de ionizare este un *fenomen cinetic*, formarea ionilor de tip *13* din ionii clasici *14* este un *fenomen termodinamic*. Aceste două fenomene sînt adesea confundate din cauza dovezilor comune ce se aduc[67].

[66] S. WINSTEIN, C. R. LINDEGREN, H. MARSHALL şi L. L. INGRAHAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 147 (1953).
[67] D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3767 (1964).

Ionul *13*, denumit ion cu punte (*bridged ion*) sau ion neclasic (*nonclassical ion*[68,69]), diferă de ionii clasici, *14*, prin faptul că sarcina nu este localizată la un singur atom, ci este distribuită peste cel puțin doi atomi[70]. Este de așteptat ca o asemenea specie să fie mai stabilă decît un ion clasic obișnuit; aceasta este însă valabil exclusiv în absența fenomenelor de solvatare[71]. Cu cît sarcina unui ion este mai concentrată, cu atît solvatarea este mai eficace; aceasta face ca ionul clasic *14* să fie mai bine solvatat decît ionul neclasic *13*, și astfel ruperea legăturii R—X pe calea *b*, să fie favorizată în dizolvanții cu putere de solvatare mare.

Pentru ca o grupă Z să poată lua parte la reacție, ea trebuie să îndeplinească anumite condiții:

a) O primă condiție este poziția grupei Z față de centrul de reacție de la C_α. Am fi tentați să spunem că poziția cea mai favorabilă a lui Z ar fi aceea care ar conduce la formarea unui ciclu stabil de 5 sau 6 atomi în ionul neclasic *13*. Ar urma deci ca Z să fie legat de C_δ sau C_ε. Această situație este însă defavorizată entropic; într-adevăr, numai o anumită conformație a catenei atomilor de carbon ar putea fi favorabilă participării grupei Z la centrul reacției (*15*).



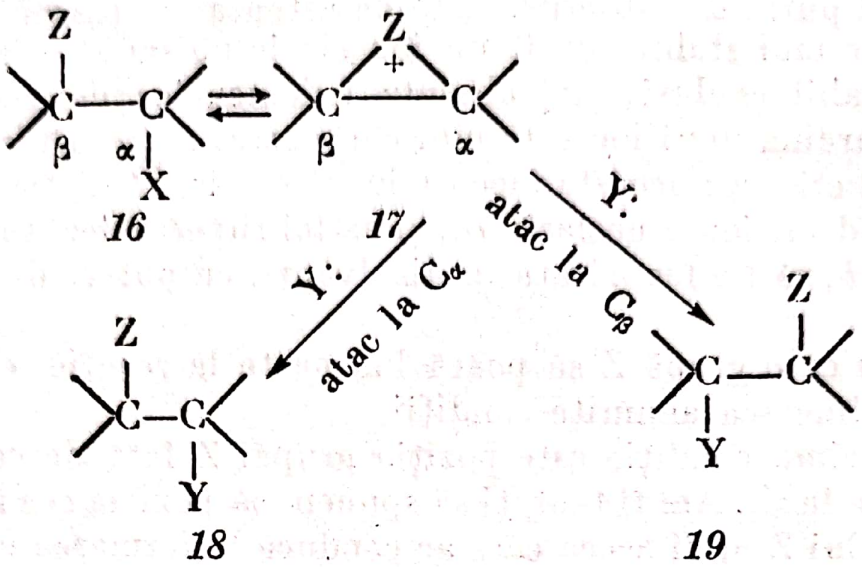
15

Cea mai favorabilă situație din punct de vedere entropic corespunde prezenței grupei vecine la atomul din β (*16*). Deși ionul

[68] J. D. ROBERTS și C. C. LEE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 5009 (1951).
[69] P. D. BARTLETT, *Nonclassical Ions, Reprints and Commentary*, W. A. Benjamin, New York, 1965.
[70] S. WINSTEIN, în „Bull. Soc. chim. France" (5), *18*, C39 (1951).
[71] H. C. BROWN, în „Chem. Soc. (London) Special Publ.", *16*, 140 (1962).

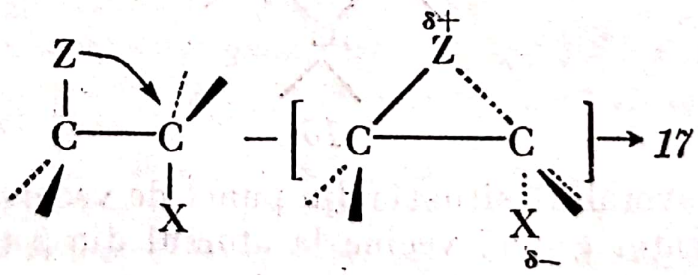
Scanned with OKEN Scanner

care ia astfel naştere conţine un inel de trei atomi, *17*, asemenea inele fără a fi prea stabile sînt des întîlnite în chimia organică.



Cele mai multe studii cu privire la efectele de vecinătate au fost făcute pe sisteme de tip *16*, în care grupa vecină este situată în β faţă de centrul reacţiei[72]. Ionul neclasic format, *17*, are posibilitatea de a reacţiona cu reactantul Y atît la C_α cît şi la C_β, dînd naştere la doi produşi de reacţie, *18* şi *19*.

b) Formarea directă a ionului neclasic *17* din derivaţi de tip *16*, fiind un proces similar procesului SN2, trebuie să decurgă printr-o stare de tranziţie (*20*) asemănătoare acestui proces, în care grupa Z atacă C_α prin faţa opusă colţului tetraedrului în care se găseşte grupa X.

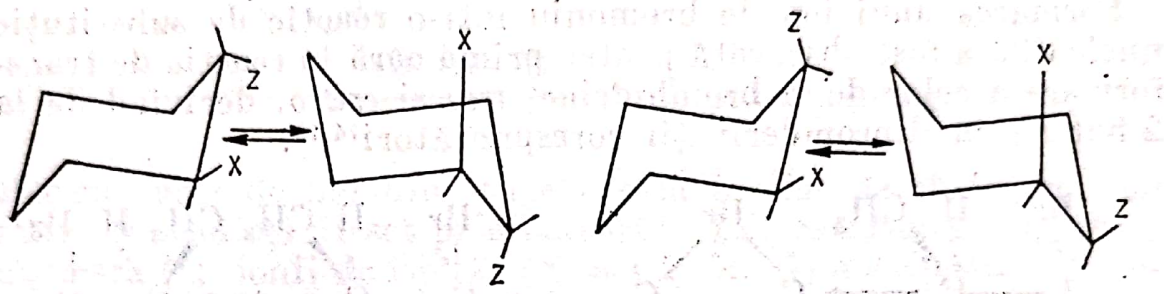


20

Prin aceasta la C_α are loc o inversie Walden. Etapa următoare, atacul la C_α a reactantului Y, are de asemenea loc cu in-

[72] Vezi ex. B. CAPON, în „Quart. Revs." (London), *18*, 45 (1964).

versie Walden. În felul acesta, compusul *18* care rezultă va avea aceeaşi configuraţie absolută ca şi compusul iniţial, *16*, atît la C_α cît şi la C_β. Dacă atacul se produce la C_β, configuraţia la C_α rămîne inversată şi se inversează şi configuraţia la C_β. Rezultatul global va fi deci inversarea configuraţiei atît la C_α cît şi la C_β, cu păstrarea însă a configuraţiei relative iniţiale. În cazul compuşilor cu structuri rigide, cum ar fi derivaţii ciclici, participarea nu va fi posibilă decît dacă grupele Z şi X se pot dispune într-o conformaţie *anti*. La derivaţii de ciclohexan această condiţie nu este realizată decît în izomerul *trans-a,a*.



trans-e,e *trans-a,a* *cis-a,e* *cis-e,a*

c) Din faptul că participarea grupei vecine la ionizare presupune atacul nucleofil al grupei Z la centrul de reacţie, deducem că această grupă trebuie să fie: o grupă negativă, o grupă posedînd electroni neparticipanţi sau electroni π (aromatici sau alchenici). În realitate se cunosc cazuri în care o legătură $\sigma_{c\text{-}c}$ poate acorda o asistenţă substanţială la centrul de reacţie.

Participarea unei grupe vecine la centrul de reacţie, precum şi formarea ionilor neclasici se poate demonstra prin următoarele metode:

a) Metoda cinetică: demonstrarea că viteza observată este mult mai mare decît viteza care ar trebui să fie observată în absenţa participării grupei vecine (vezi cap. III).

b) Metoda stereochimică: demonstrarea păstrării configuraţiei relative.

c) Demonstrarea migrării grupei Z din poziţia β în poziţia α (echivalenţa celor două poziţii în cazul derivaţilor simetrici).

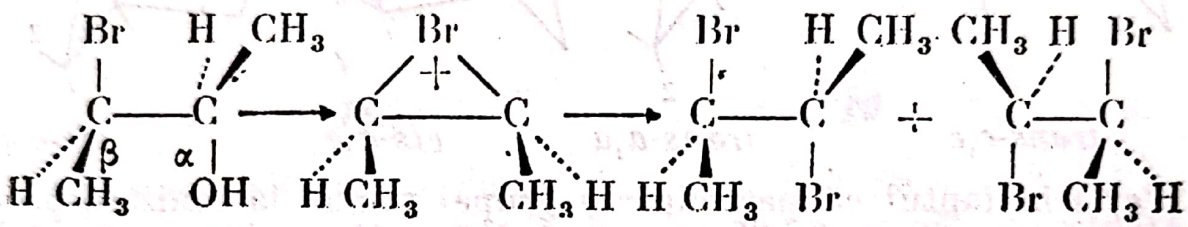
În plus, în sprijinul formării ionilor neclasici, este observarea directă a acestora cu ajutorul aparaturii fizicii moderne (RMN, Raman etc.).

În cele ce urmează vom discuta principalele grupe vecine pentru care s-a demonstrat posibilitatea de a participa la centrul de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Un atom de halogen situat în β poate asista ionizarea unimoleculară prin faptul că posedă electroni neparticipanți. Ionul cu punte care ia naștere este un ion de haloniu. Ionii de haloniu sînt primii ioni neclasici propuși ca intermediari în unele reacții chimice[73]. Intervenția lor în substituțiile nucleofile a fost demonstrată apoi de Winstein[74,75] și este astăzi recunoscută unanim[76].

Formarea unui ion de bromoniu într-o reacție de substituție nucleofilă a fost observată pentru prima oară în reacția de transformare a celor două bromhidrine, *treo* și *eritro*, derivînd de la 2-butenă în dibromderivații corespunzători[74,75].



treo-21 22 *D,L*-23

Reacția este stereospecifică, din bromhidrina *treo* rezultînd *D, L*-2,3-dibrombutan, din bromhidrina *eritro* rezultînd *meso*-2,3-dibrombutan. Bromhidrina *treo*, optic activă, își pierde în cursul transformării întreaga activitate optică.

Asistența anchimerică a atomilor de halogen a fost dovedită și în cazul solvolizei *trans*-2-halogenociclohexil-*p*-brombenzensulfonaților[77]. Reacția neasistată a fost apreciată din viteza *cis*-derivaților la care asistența anchimerică nu este posibilă; *trans*-

[73] I. ROBERTS și G. E. KIMBALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 947 (1937).

[74] S. WINSTEIN, H. J. LUCAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 1576 (1939).

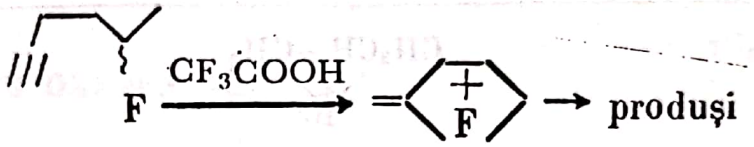
[75] S. WINSTEIN și H. J. LUCAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 2845 (1939).

[76] G. A. OLAH, J. M. BOLLINGER și J. BRINICH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 2587 (1968); G. A. OLAH și P. E. PETERSON, în *loc. cit.*, *90*, 4675 (1968).

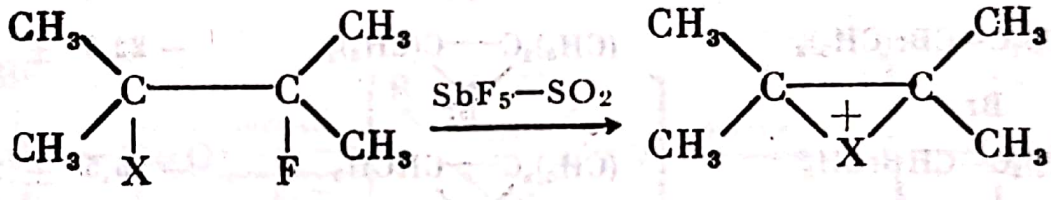
[77] S. WINSTEIN, E. GRUNWALD și L. L. INGRAHAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 84 (1948).

-2-clor-derivatul reacţionează de numai 3 ori mai rapid decît izomerul *cis*, în timp ce *trans*-2-brom şi *trans*-2-iod sînt de 810, respectiv 3×10^6 mai reactivi decît izomerii *cis* corespunzători[77,78]. Aceasta arată că dintre halogeni, iodul este cel mai eficace.

Participarea atomilor de halogen mai depărtaţi de centrul de reacţie a fost recent demonstrată într-o serie de lucrări ale lui Peterson[79,80]. Acest autor a reuşit să demonstreze chiar şi apariţia intermediară a unui ion de fluoroniu foarte reactiv[79].

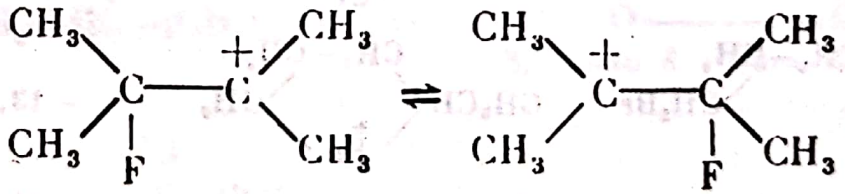


Recent ionii de haloniu, cu excepţia ionilor de fluoroniu, au putut fi studiaţi direct prin măsurători de rezonanţă magnetică nucleară [81]; ionii de tip *25* (X = Cl, Br, I) manifestă o stabilitate deosebită.



24 *25*

Dacă în substratul *24*, X = F, atunci rezultă doi ioni deschişi aflaţi în echilibru rapid [81].

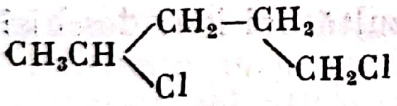
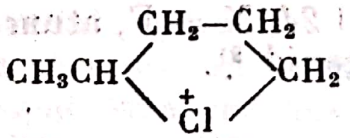
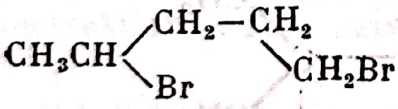
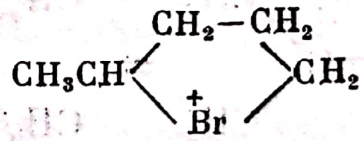


[78] E. GRUNWALD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5458 (1951).
[79] P. E. PETERSON şi R. J. BOPP, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 1283 (1967).
[80] P. E. PETERSON şi F. J. SLAMA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6516 (1968).
[81] G. A. OLAH şi J. M. BOLLINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 4744 (1967); G. A. OLAH şi J. M. BOLLINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 947 (1968).

Generarea ionilor de haloniu în prezență de SbF_5 și în FSO_3H la —60°C, a fost folosită și în scopul determinării cu ajutorul spectroscopiei RMN a căldurilor de formare a acestor ioni[82]. În tabelul IV.4 se dau valorile obținute, alături de unele valori deter-

TABELUL IV. 4

Căldurile de formare (ΔH^0_{obs}, kcal/mol) a unor ioni de haloniu[a)b)]

Precursor	Ion	ΔH^0_{obs} (kcal/mol)
$CH_3CH(Br)-CH_2Br$	$CH_3CH(\overset{+}{Br})-CH_2$	— 3,29 ± 0,51
$(CH_3)_2C(Br)-CH_2Br$	$(CH_3)_2C(\overset{+}{Br})-CH_2$	— 8,39 ± 0,87
$(CH_3)_2C(Br)-CHBrCH_3$	$(CH_3)_2C(\overset{+}{Br})-CHCH_3$	— 13,4 ± 0,90
$(CH_3)_2C(Br)-CBr(CH_3)_2$	$(CH_3)_2C(\overset{+}{Br})-C(CH_3)_2$	— 22,9 ± 4,0
$(CH_3)_2C(F)-CHBrCH_3$	$(CH_3)_2C(\overset{+}{Br})-CHCH_3$	— 15,5 ± 2,15
		— 14,1 ± 0,90
		— 13,8 ± 1,87
$(CH_3)_3C-Br$	$(CH_3)_3C^+$	— 14,5 ± 2,0
$(C_6H_5)_2CHBr$	$(C_6H_5)_2CH^+$	~ — 30

Observații a) Determinările au fost făcute în FSO_3H conținînd 11,5 moli $\%SbF_5$, la —60°C; b) După Larsen și Metzner[82].

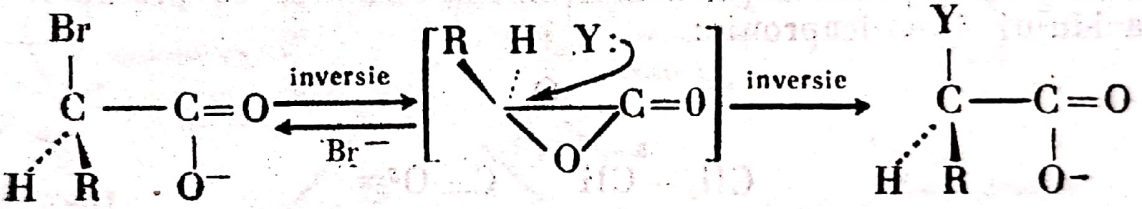
[82] J. W. LARSEN și A. V. METZNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 1614 (1972).

minate în condiţii similare pentru unii ioni de carbeniu mai cunoscuţi.

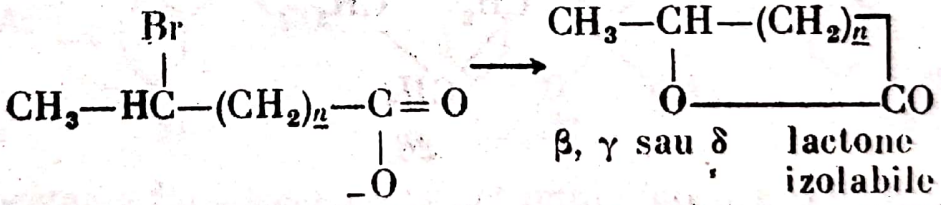
După cum se vede din acest tabel, căldurile de formare depind de grupa care părăseşte molecula. În cazul ionului de *t*-butil s-a putut stabili [82a] că diferenţa în căldura de formare pornind de la clorura de *t*-butil sau de la bromura corespunzătoare este de 7,8 kcal/mol. Rezultă de aici că, cel puţin în cazul ionilor de tetrametilenhaloniu, ionul de bromoniu este cu 7,5 kcal/mol mai stabil decît ionul de cloroniu corespunzător.

4.3. ATOM DE OXIGEN VECIN

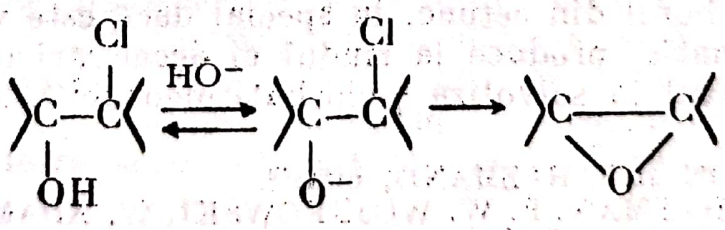
Cel mai vechi exemplu de participare a unei grupe vecine la centrul reacţiei este desigur participarea atomului de oxigen negativ din grupa carboxil ionizată şi din halohidrine. Acest tip de participare, spre deosebire de altele, duce în general la formarea de produşi stabili, izolabili.



α — lactonă, neizolabilă



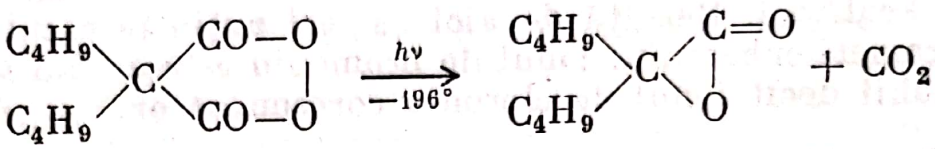
β, γ sau δ lactone izolabile



epoxid izolabil

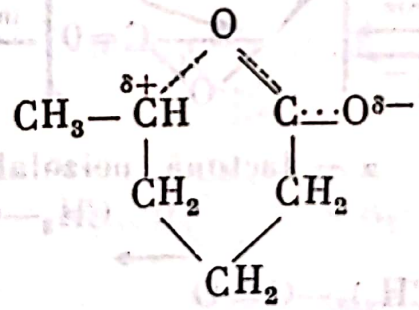
[82a] E. M. ARNETT şi J. W. LARSEN, nepublicat, citat după Larsen şi Metzner[82].

Participarea grupei carboxil ionizate este ușor decelabilă[83]. Exemplul cel mai cunoscut este solvoliza acizilor α-halogenați, reacție care a jucat un rol covîrșitor în stabilirea mecanismului inversiei Walden (v. pag. 178). α-Lactonele, care sînt intermediarii cheie în hidrolizele avînd loc cu menținerea configurației, au putut fi de curînd preparate[84]:



Chiar la —196°C, această substanță este extraordinar de reactivă, dar suficient de stabilă pentru ca proprietățile ei să poată fi studiate.

Participarea grupelor carboxil neionizate este mai greu de decelat cinetic. Din natura produșilor de reacție obținuți în fenilarea acizilor nesaturați cu clorură de aluminiu în benzen drept dizolvant [85] rezultă totuși că participarea carboxilului poate fi hotărîtoare în determinarea produșilor de reacție. Astfel, în arilarea acidului 2-hexenoic, stabilitatea mai mare a *ionului lactoid 26* ar putea explica mulțumitor formarea cu precădere a acidului δ-fenilcapronic:



26

Grupa carbonil din cetone, în special dacă este vecină cu un nucleu aromatic, produce la rîndul ei accelerări considerabile, cum este cazul în solvoliza γ-clorbutirofenonei[86]. Aceasta reac-

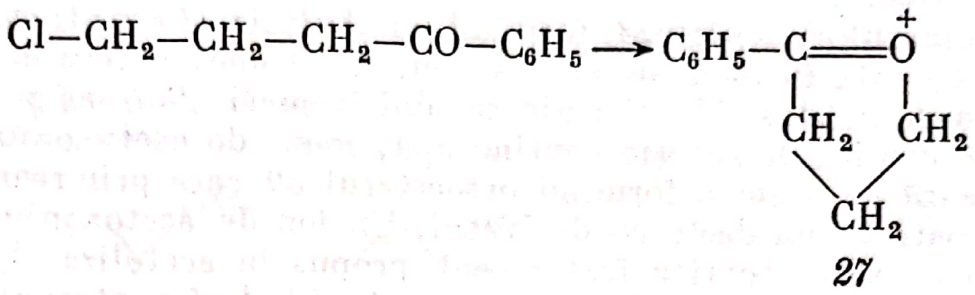
[83] B. CAPON și FARAZMAND, citat[72].

[84] O. L. CHAPMAN, P. W. WOJTKOWSKI, W. ADAM, O. RODRIQUEZ și R. RUCKTÄSCHEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 1365 (1972).

[85] A. GLATZ, A. RĂZUȘ și C.D. NENIȚESCU, în „Revue Roumaine Chim.", *11*, 555 (1966); A. RĂZUȘ, Teză de doctorat, București 1969.

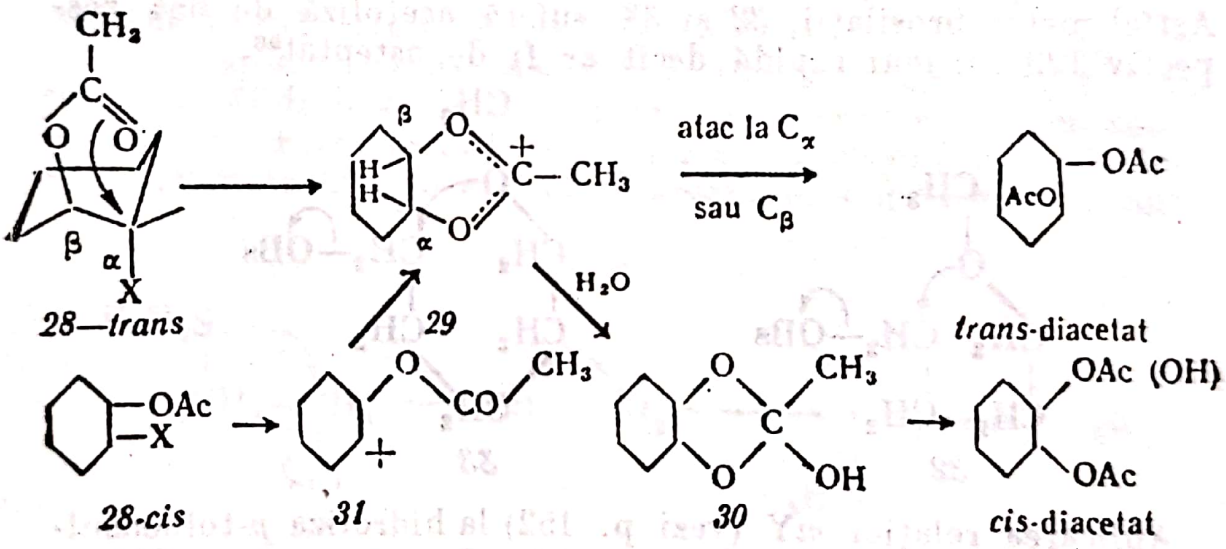
[86] H.R. WARD și P.D. SHERMAN, în „J. Amer. Chem. Soc", *90*, 3812 (1968).

ționează de 759 ori mai rapid decît clorura de *n*-butil. Formarea ionului *27* este responsabilă de accelerarea observată:



27

Un tip diferit de participare a unui atom de oxigen a fost observat de Winstein și col.[87,88] în acetoliza 2-halogeno- sau 2-tosilciclohexilacetaților. Indiferent de izomerul de la care se pornește, *cis* sau *trans*, dacă se lucrează în acid acetic anhidru se obține numai *trans*-diacetat; urmele de apă favorizează formarea *cis*-diacetatului.



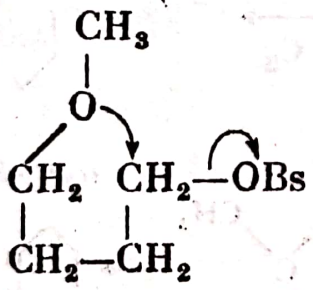
Interpretarea dată de autori este că unul dintre atomii de oxigen ai grupei acetat asistă ionizarea în cazul *trans*-derivatului ducînd la formarea unui ion de acetoxoniu *29*. În felul acesta, la C_α are loc o inversie Walden. În mediu anhidru, ionul de acetoxoniu reacționează cu ionul acetat, atît la C_α, cît și la C_β, reacția

[87] S. WINSTEIN și R. E. BUCKLES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *64*, 2780 (1942).
[88] R. M. ROBERTS, J. CORSE, R. BOSCHAN, D. SEYMOUR și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 1247 (1958).

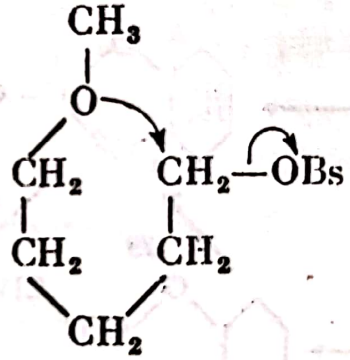
decurgînd cu o nouă inversie Walden. Ca şi în cazurile ionilor de haloniu, rezultatul global va fi păstrarea configuraţiei relative (*trans*).

Izomerul *cis* ionizează, formînd ionul clasic *31* care trece rapid mai departe în ionul de acetoxoniu. Acest mers determină obţinerea de produşi identici din cei doi izomeri, *28-trans* şi *28-cis*. Dacă mediul de reacţie conţine apă, ionul de acetoxoniu reacţionează cu aceasta formînd ortoesterul *30* care prin rearanjare nu poate forma decît *cis*-derivatul. Un ion de acetoxoniu cu un ciclu de şase atomi a fost recent propus în acetoliza ditosilatului de 9,10 -bis (hidroximetil)-9,10-dihidrofenantrenului[89].

Identificarea participării unei grupe hidroxil sau metoxi vecine este îngreuiată pe de o parte de efectul inductiv al acestor grupe care întîrzie reacţia, iar pe de altă parte de capacitatea redusă a acestora de a migra de la C_β la C_α. Dacă grupa metoxi este însă mai depărtată de centrul de reacţie, efectul inductiv devine neglijabil şi asistenţa anchimerică poate fi observată. Astfel metoxibrosilaţii, *32* şi *33*, suferă acetoliză de 654 respectiv 123 ori mai rapidă decît ar fi de aşteptat[90].



32

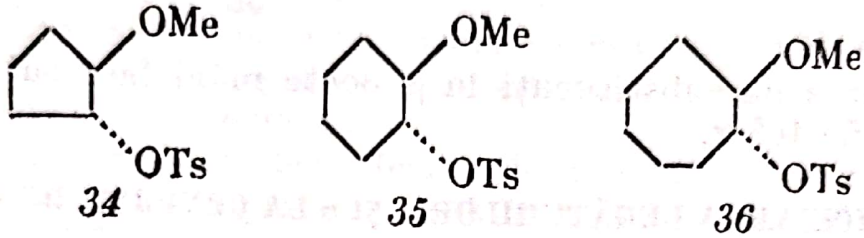


33

Aplicarea relaţiei *m*Y (vezi p. 152) la hidroliza *p*-toluensulfonaţilor ciclici, conţinînd în poziţia *2* o grupă *trans*-OH, a dus la concluzia că reacţia acestor derivaţi este unimoleculară[91]. Din relaţia lui Taft s-ar deduce că factorul de întîrziere (determinat de efectul -I) al unei grupe hidroxil vecine ar trebui să fie de cca. 10^{-2}. Compararea vitezelor de acetoliză a tosilaţilor

[89] M. BANCIU, Teză de doctorat, Institutul politehnic „Gh. Gheorghiu Dej", 1968.
[90] S. WINSTEIN, A. L. ALBRED, R. HECK şi C. F. GLICK, în „Tetrahedron", *3*, 1 (1958).
[91] D. D. ROBERTS, în „J. Org. Chem.", *33*, 118 (1968).

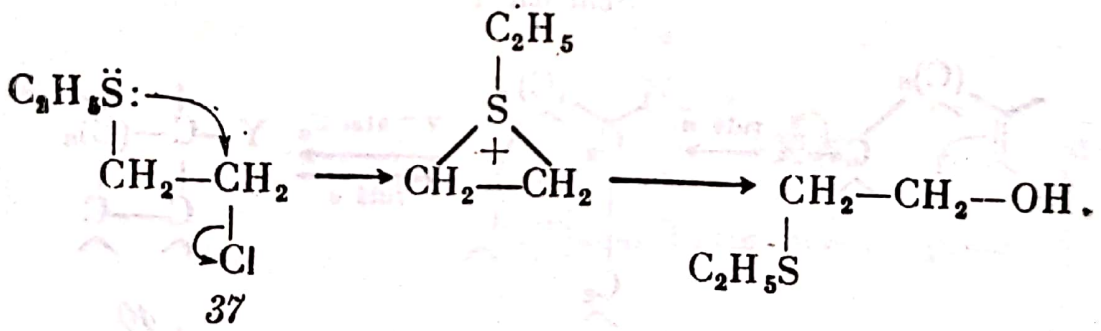
34, *35* şi *36* cu a tosilaţilor corespunzători, nesubstituiţi cu grupe metoxi, arată că acest raport este în realitate mult mai mare. Valoarea teoretică de întîrziere nu este atinsă decît în acid formic, unde ionizarea neasistată are loc. Datele cinetice obţinute[91] pledează pentru o asistenţă a grupei hidroxil, asistenţă care este însă puternic influenţată de conformaţia ciclului:



34 *35* *36*

4.4. ALŢI ATOMI POSEDÎND ELECTRONI NEPARTICIPANŢI

Atomul de sulf este mult mai eficace decît oxigenul în asistarea ionizării unimoleculare. Astfel hidroliza în dioxan apos a β-clorosulfurii *37* decurge de 10^4 ori mai rapid decît a eterului corespunzător[92]. Efectele de participare ale atomului de sulf vecin sînt discutate într-un articol de ansamblu a lui Gundermann[93]:

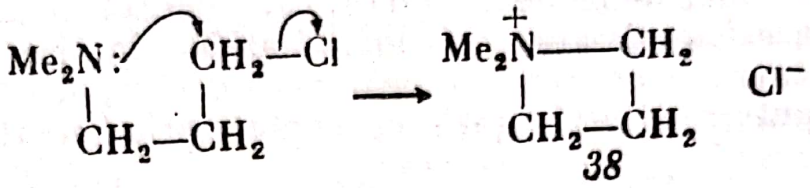


37

Mai eficace decît atomul de sulf este un atom de azot vecin. Ca şi în cazul grupei metoxi, efectul accelerant cel mai puternic îl exercită o grupă amino în poziţia δ faţă de grupa deplasată[94]. Spre deosebire însă de grupa metoxi, asistenţa anchimerică este observată şi în poziţia γ, 3-N, N-dimetilamino-1-clorpropanul suferind solvoliză de $6 \cdot 10^3$ ori mai rapid decît clorpropanolul

[92] H. BOHME şi U. SELL, în „Chem. Ber.", *81*, 123 (1948).
[93] K. D. GUNDERMANN, în „Angew. Chem.", *75*, 1194 (1963).
[94] FREUNDLICH şi KROEPELIN, în „Z. phys. chem.", *122*, 39 (1926).

(în etanol de 80% la 56°C)[95]. Singurul produs observabil este sarea ciclică *38*.



38

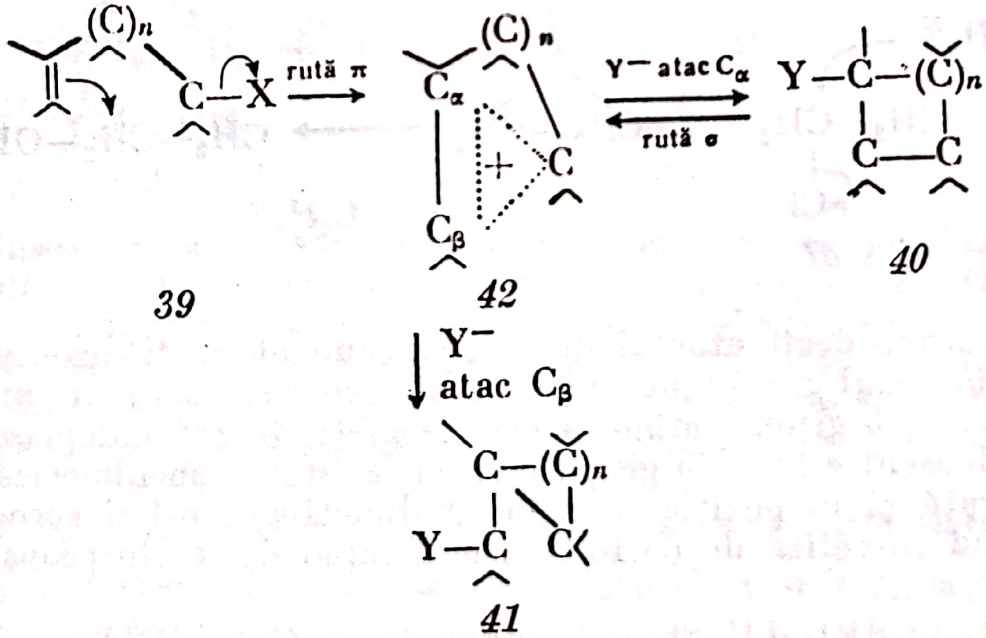
Introducerea de substituenţi în β poate mări factorul de asistenţă la $5 \cdot 10^6$ [95].

4.5. PARTICIPAREA LEGĂTURILOR π ŞI σ LA CENTRUL DE REACŢIE

4.5.1. Ruta π şi ruta σ în formarea ionilor neclasici

Participarea unei legături π la un centru de reacţie mai depărtat poate fi redată prin schema I. În acest proces, dubla legătură funcţionează ca un reactant nucleofil putînd da naştere la ionul neclasic cu punte, *42*. Potrivit celor arătate în secţiunile precedente, atacul reactantului Y la acest ion se poate produce atît la C_α cît şi la C_β, ceea ce duce la produşii de reacţie *40* şi *41*.

Schema I

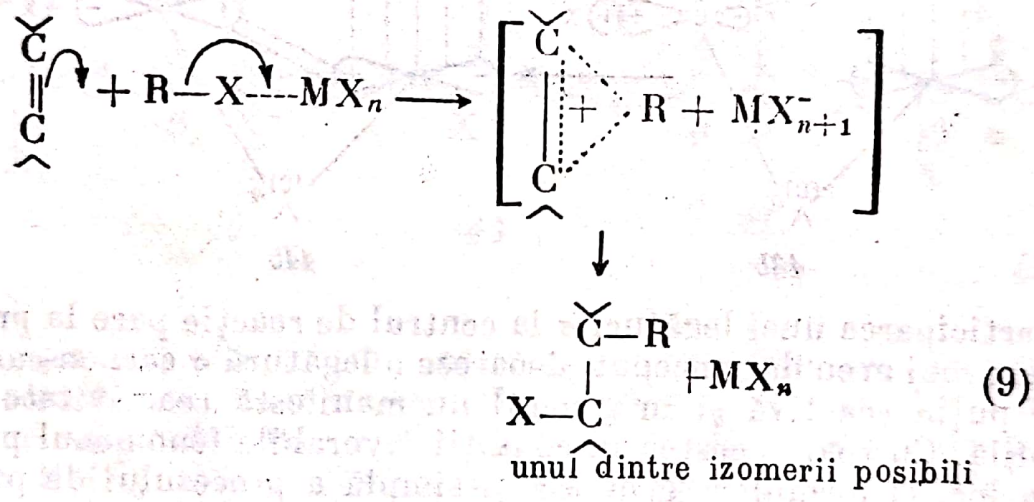


39 *42* *40* *41*

[95] C. A. GROB şi F. A. JENNY, în „Tetrahedron Letters", *1960*, (23), 25 .

Dacă se presupune că derivatul *40* suferă o transpoziție Wagner-Meerwein cu formarea derivatului izomer *41* sîntem obligați să admitem intermediarul *42* și în transformarea lui *40* în *41*. Intermediarul *42* poate lua deci naștere prin două căi diferite. În prima cale, denumită *ruta* π[96,97] ionizarea are loc prin participarea la centrul de reacție a unei legături π, în cea de a doua cale, denumită *ruta* σ, ionizarea este asistată de o legătură σ carbon-carbon vecină. Participările legăturilor π și σ la centrul reacției sînt astfel legate una de alta prin posibilitatea formării unui intermediar comun.

Asistența anchimerică oferită de o legătură π centrului de reacție nu este de loc surprinzătoare. Reacția desemnată prin ruta π, în schema I, este corespunzătoare tuturor reacțiilor de adiție electrofilă la o dublă legătură alchenică, precum și reacțiilor de alchilare de tip Friedel-Crafts (9) ale acestora.



unul dintre izomerii posibili

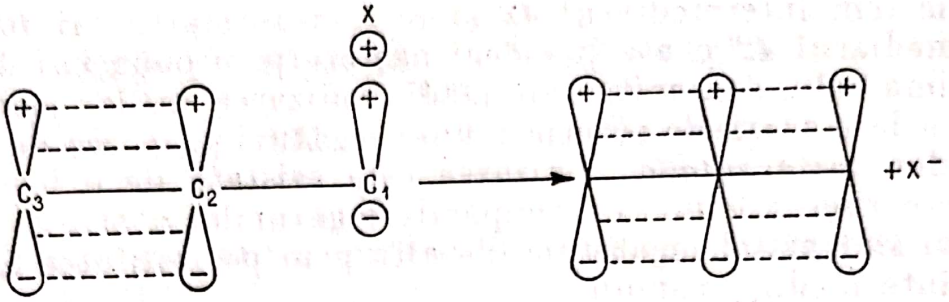
Factorul entropic favorabil face însă ca la formarea ionilor neclasici de tip *42* prin ruta π să nu fie nevoie de prezența catalizatorilor Lewis, necesari în reacțiile Friedel-Crafts.

Participarea la centrul de reacție a dublelor legături mai depărtate diferă esențial de participarea dublei legături din sistemul alilic. În cazul sistemului alilic *(43 a)*, electronii π ai dublei legături se întrepătrund cu orbitalul

[96] S. WINSTEIN și P. CARTER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 4485 (1961).

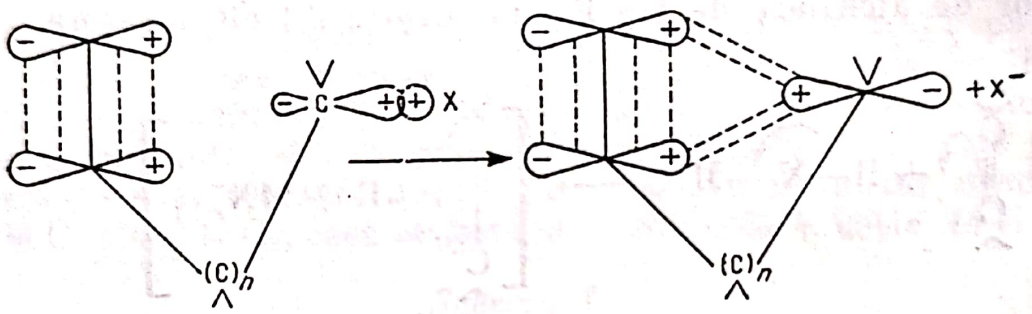
[97] M. BANCIU în „Stud. Cerc. Chim.", *16*, 509 (1968).

de la C_1 pe măsură ce acesta devine vacant, dînd naştere final la un orbital π extins *(44 a)*. Întrepătrunderea celor trei orbitali este de tip π.



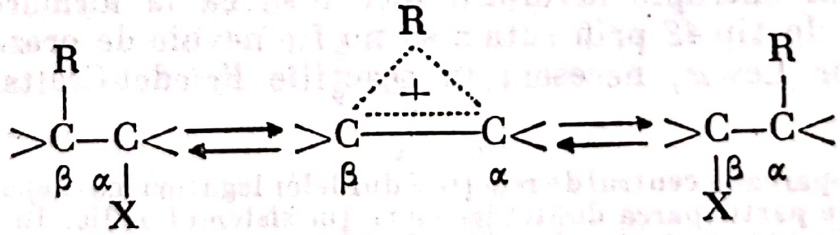
43a *44a*

Dacă dubla legătură este mai depărtată de centrul de reacţie *(43b)*, un asemenea gen de întrepătrundere nu mai este posibil; în acest caz poate avea loc o întrepătrundere de tip σ *(44 b)*.



43b *44b*

Participarea unei legături σ la centrul de reacţie pare la prima vedere mai greu de conceput, deoarece o legătură σ carbon-carbon este puţin reactivă şi în general nu manifestă reactivitate nucleofilă. Cu toate acestea în condiţii favorabile fenomenul poate avea loc. O formulare generală şi simplă a procesului de participare a legăturii σ poate fi redată astfel:

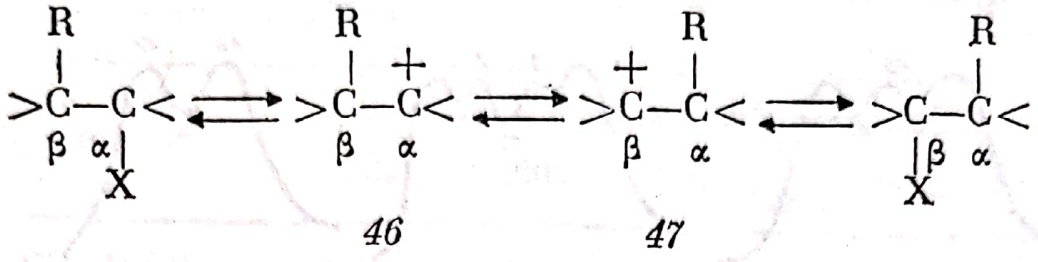


(10)

45

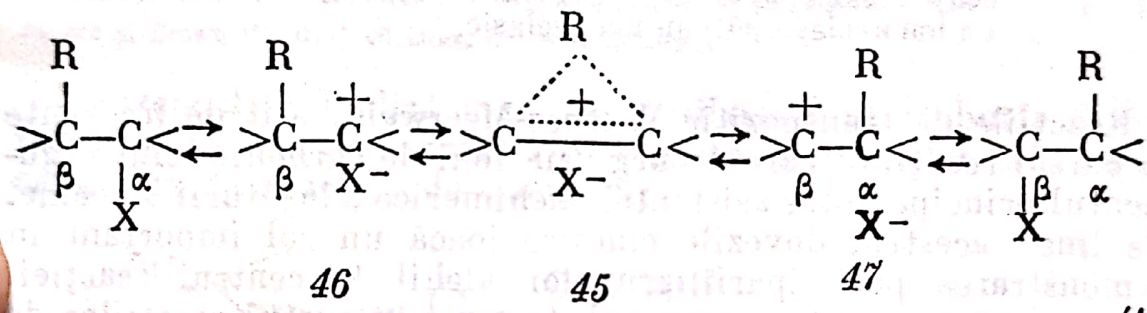
Această reprezentare corespunde unei migrări 1,2 a grupei alchil, frecvent întîlnită în transpoziţiile Wagner-Meerwein. Încă

de multă vreme[98,99] transpoziția Wagner-Meerwein a fost formulată ca un proces de echilibru între doi ioni clasici *46* și *47*:



46 *47* (11)

Dacă rearanjarea ionului *46* în *47* este *intramoleculară*, atunci trebuie să admitem că specia *45* va corespunde geometriei moleculei dintr-un anumit moment al procesului de transpoziție (stare de tranziție sau intermediar). Acest punct de vedere se poate exprima prin formularea generală (12):



46 *45* *47* (12)

Ecuația (12) este schema cea mai cuprinzătoare care se poate da mecanismului unei transpoziții Wagner-Meerwein. Acest mecanism este redat într-o diagramă de energie potențială prin curba B (fig. IV.1). Dacă minimul corespunzător ionului *45* este foarte apropiat de stările de tranziție *1* și *2* și mult deasupra minimelor corespunzătoare ionilor *46* și *47* variația energiei potențiale va fi mai bine reprezentată prin curba A. Această curbă redă mecanismul transpoziției prin intermediul celor doi ioni clasici în echilibru (11). Dacă ionul neclasic *45* este mult mai stabil decît ionii clasici *46* și *47*, variația energiei potențiale va fi redată mai bine de curba C, corespunzătoare mecanismului prin ion neclasic (10).

[98] H. MEERWEIN și K. VAN EMSTER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *55*, 2500 (1922).
[99] F. C. WHITMORE, în „J. Amer. Chem. Soc". *54*, 3274 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

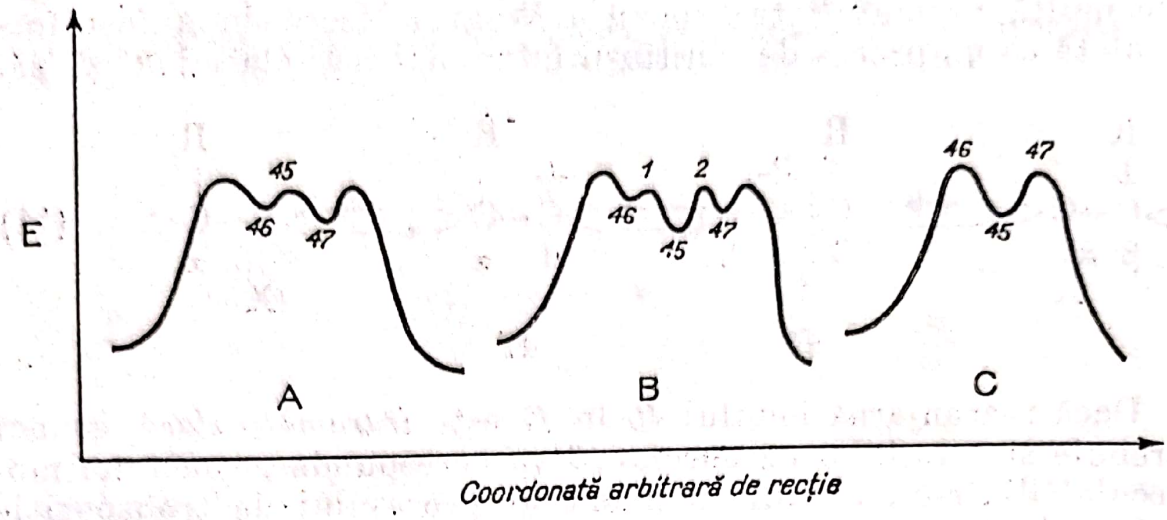


Fig. IV. 1. Diagramă de energie potențială pentru o transpoziție Wagner-Meerwein decurgînd prin: A) o pereche de ioni clasici care se echilibrează rapid; B) o pereche de ioni clasici în echilibru cu un ion neclasic; C) un ion neclasic.

Reacțiile de transpoziție Wagner-Meerwein, atît de frecvente în cursul reacțiilor care decurg prin ioni de carboniu, sînt argumentul principal adus asistenței anchimerice a legăturii σ vecine. Pe lîngă acestea, dovezile cinetice joacă un rol important în demonstrarea participării grupelor alchil la centrul reacției. Observarea unor viteze anormal de mari în cursul reacțiilor de ionizare unimoleculare a fost semnalată încă de multă vreme. O asemenea accelerare a fost denumită de Ingold[100] *accelerare sinartetică* și corespunde termenului introdus de Winstein[101] de *accelerare anchimerică*.

Accelerarea anchimerică, ca fenomen cinetic, poate fi observată, depinzînd de condițiile de lucru, la cele mai felurite substraturi, incluzînd alchil derivații simpli[102,103,104] (tabelul IV.5).

[100] F. BROWN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și J. F. SMITH, în „Nature", *168*, 65 (1951).
[101] S. WINSTEIN, C. R. LINDEGREN, H. MARSHALL și L.L. INGRAHAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 147 (1953).
[102a] S. WINSTEIN și H. MARSHALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 1120 (1952).
[102b] A. DIAZ, I. L. REICH și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 5635 (1969).
[103] P. C. MYHRE și K. S. BROWN, în „J. Amer. Soc.", *91*, 5639 (1969).
[104] I. L. REICH, A. DIAZ și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 5637 (1969).

TABELUL IV. 5

Viteze relative în solvoliza alchiltosilaților primari în dizolvanți de aciditați și nucleofilicități diferite

Dizolvant	R în R—OTs				
	CH_3	CH_3CH_2	$CH_3CH_2CH_2$	$(CH_3)_2CHCH_2$	$(CH_3)_3CCH_2$
CH_3CH_2OH a)	4040	1750	1140	8	1
CH_3COOH a)	10	9	7,3	2,8	1
$HCOOH$	0,56	1	1,2	1,22	1
CF_3COOH b)	1	13	93	3060	6000
H_2SO_4 98% c)	1	26	530	7500	50000
$HFSO_3$ d)	1	118	33000	540000	1140000

a) după Winstein și Marshall[102 a]; b) după Reich, Diaz și Wintsein[102 b]; c) după Myhre și Brown [103]; d) după Diaz, Reich și Winstein[104]

Vitezele de solvoliză mari ale tosilaților de izobutil și neopentil sînt însoțite de reacții de migrare ale grupelor CH_3 vecine centrului de reacție, de exemplu:

$$(CH_3)_2CH-CH_2-OTs \xrightarrow{CF_3COOH} CH_3CH(OOCCF_3)-CH_2CH_3 + (CH_3)_3C-OOCCF_3$$

Datele cinetice, precum și analiza produșilor de reacție arată că în dizolvanții cei mai acizi, grupa CH_3 vecină centrului de reacție poate asista anchimeric solvoliza tosilaților primari. În cazul tosilaților de etil și *n*-propil se admite că ionizarea în dizolvanții cei mai acizi este asistată de legătura C—H vecină[103]:

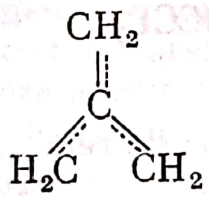
$$CH_3CH(H)-CH_2OTs \xrightarrow{CF_3COOH} (CH_3)_2CH-OOCCF_3.$$

Pentru ca asistența anchimerică (rezultată din datele cinetice) să indice cu certitudine intervenția de ioni neclasici, este necesar ca pe lîngă argumentele menționate să existe și o dovadă pentru existența independentă a acestora în soluție. Un ase-

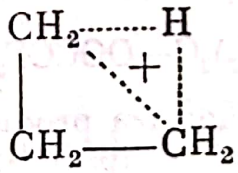
menea argument este argumentul stereochimic (vezi exemple în secțiunile următoare).

Participarea unei legături σ la centrul de reacție este astfel dovedită prin cele trei argumente care se aduc, în general, reacțiilor implicînd asistența grupelor vecine.

Ionii neclasici care apar în reacțiile de participare a legăturilor σ diferă de ceilalți ioni neclasici discutați pînă acum, prin faptul că atomul de carbon din punte are o cifră de coordinație mai mare decît cea obișnuită (patru). Cifre de coordinație mai mari decît patru pentru atomul de carbon sînt posibile. Se cunoaște astfel că în dimerul trimetilboranului, o moleculă stabilă, cifra de coordinație este depășită. Au putut fi identificați și studiați direct chiar unii intermediari reactivi de reacție posedînd cifre de coordinație mai mari decît patru. Astfel trimetilenmetanul, *48*, recent identificat drept un intermediar de reacție,[105,106] are atomul de carbon central cu o cifră de coordinație de 4,732. Ciclopropanul protonat, *49*, admis de mai multă vreme drept un intermediar de reacție, a putut fi identificat prin rezonanță magnetică nucleară[107]. Cifra de coordinație, după cum rezultă din formulă, este de asemenea depășită. În aceste specii, delocalizarea sarcinii pozitive stabilizează moleculele. Astfel energia de delocalizare a lui *48* este 1,46 β[106].

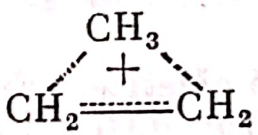


48



49a

sau



49b

Asistența anchimerică și ionii neclasici de tip *45* nu se bucură încă de o acceptare unanimă. În literatură există numeroase monografii și articole de ansamblu care cuprind atît argumente

[105] P. DOWS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2587 (1966).
[106] R. J. CRAWFORD și D. M. CAMERON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2589 (1966).
[107] N. C. DENO, D. La VIETES, J. MOCKUS și PH. SCHOLL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6457 (1968).

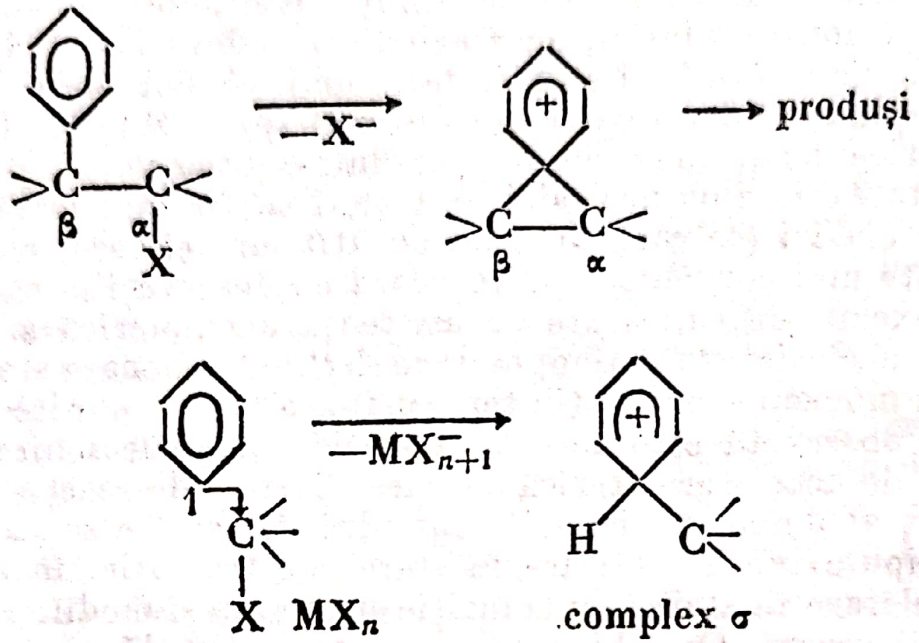
pro[57,69,72,103,109,110], cît și argumente contra [71,111,112]. Teoriile care nu acceptă intervenția ionilor neclasici în asistența anchimerică au la bază o interpretare alternativă a acesteia, bazată în special pe efecte sterice. H.C. Brown[71] pornește de la ideea că apariția ionilor neclasici în soluții este improbabilă. El consideră că ionii neclasici, dacă ar exista undeva izolați în spațiu, ar fi cu siguranță mai stabili decît ionii clasici, în același sens în care dimerii derivaților borului sînt specii stabile. În reacții solvolitice însă, unde ionii apar într-o atmosferă de solvent, stabilitatea ionilor neclasici ar trebui să fie mai mică decît a ionilor clasici (solvatarea fiind cu atît mai eficace, cu cît sarcina este mai concentrată). În acord cu observațiile că aproape toate exemplele cunoscute de asistență anchimerică și apariție de ioni neclasici sînt exemple de molecule tensionate steric, care trec în molecule mai puțin tensionate, autorul admite că accelerarea observată este de natură sterică. Spre deosebire însă de efectul de accelerare sterică în care vitezele de reacție cresc ca rezultat al descongestionării centrului de reacție sau al schimbării tipului de hibridizare în starea de tranziție, în acest tip de accelerare în starea de tranziție intervine și modificarea unei legături vecine. Or, chiar aceasta este o dovadă că fenomenul de asistență anchimerică *există*; dacă acesta este provocat de un factor steric sau electronic nu schimbă cu nimic natura fenomenului în sine. În ceea ce privește solvatarea ionilor, trebuie menționat faptul că în moleculele în care centrul de reacție este aglomerat, concentrarea sarcinii la centrul de reacție este mai puțin importantă. În felul acesta nu apare de loc surprinzător faptul că tocmai în aceste sisteme s-a observat intervenția ionilor neclasici.

Un exemplu puțin diferit de participare a electronilor π se întîlnește în sistemele conținînd un nucleu aromatic. Participarea nucleelor aromatice din β (sau poziții mai depărtate) duce la ioni de fenoniu. Aceștia nu sînt altceva decît intermediari de tipul complecșilor σ dintr-o alchilare Friedel-Crafts a nucleelor

[108] J. A. BERSON în *Molecular Rearrangements*, Ed. P. Mayo, vol. I, Interscience Publishers, New York, 1963, p. 111.
[109] G. D. SARGENT în „Quart. Revs.", *20*, 301 (1966).
[110] M. HANACK și H. SCHNEIDER în „Angew. Chem.", *79*, 709 (1967).
[111] W. HÜCKEL în „Liebigs Ann. Chem.", *711*, 1 (1968).
[112] H. C. BROWN, K. J. MORGAN și F. J. CHLOUPEK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2137 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

aromatice. Faptul că cifra de coordinaţie, de la atomul de carbon din punte, C_1, este normală (patru) nu permite denumirea ionilor de fenoniu ca ioni neclasici.



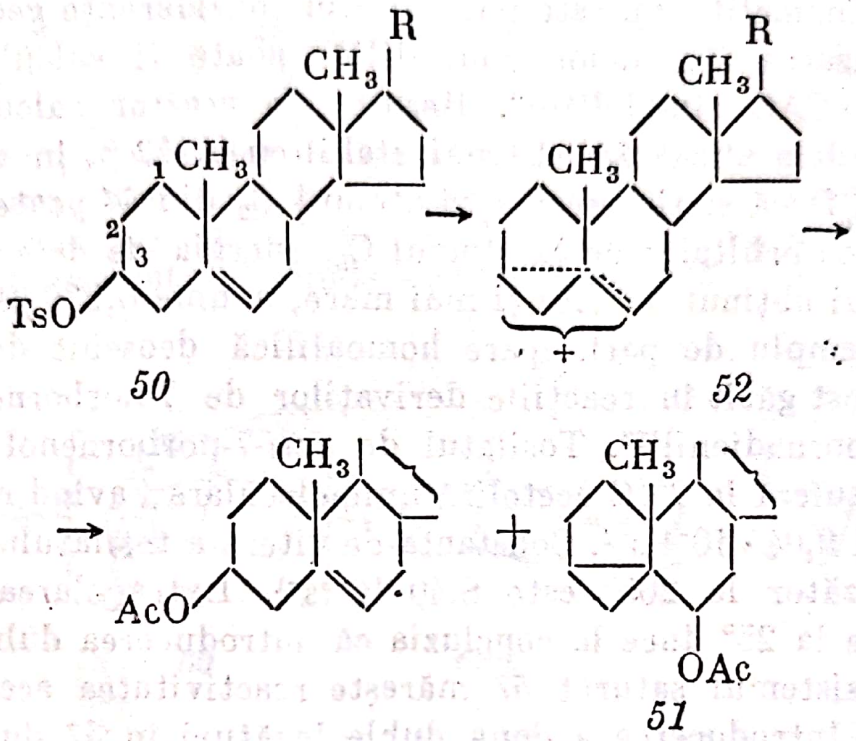
În cele ce urmează vom discuta cîteva exemple tipice de participare a legăturilor π şi σ.

4.5.2. Participarea dublei legături din sistemele homoalilice

Un sistem homoalilic conţine o dublă legătură în β faţă de centrul de reacţie. Primele studii privind intervenţia unei duble legături la un centru de reacţie mai depărtat au fost efectuate pe aceste sisteme. Un astfel de exemplu îl constituie sistemul de derivaţi de colesteril[113,114]. Acetoliza *p*-toluensulfonatului de colesteril (*50*) duce la formarea de acetat de colesteril, avînd aceeaşi configuraţie la C_3 ca tosilatul iniţial şi la acetat de izocolesteril, *51*. Reacţia este strict unimoleculară, în absenţa şi în prezenţa acetatului de sodiu, constanta de viteză fiind de

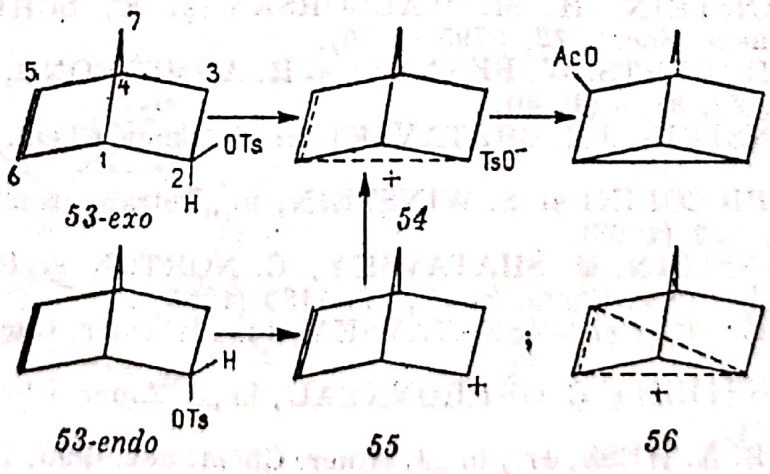
[113] C. W. SHOPPEE, în „J. Chem. Soc.", *1946*, 1147.
[114] S. WINSTEIN, R. ADAMS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 838 (1948).

cca. 10^2 ori mai mare decît cea a tosilatului de ciclohexil[114]. Se trage de aici concluzia că dubla legătură asistă ionizarea unimoleculară, ducînd la formarea unui ion „homoalilic" *52*.



50 *52* *51*

Conjugarea homoalilică (homoconjugarea) nu intervine decît în sisteme în care delocalizarea de-a lungul celor trei atomi de carbon sp^2, despărţiţi printr-un atom de carbon sp^3, este favori-



53-exo *54*

53-endo *55* *56*

zată geometric[115]. Concludent în această direcție este acetoliza tosilaților *endo* și *exo* de 2-norborn-5-enil *53*[116,117,118].

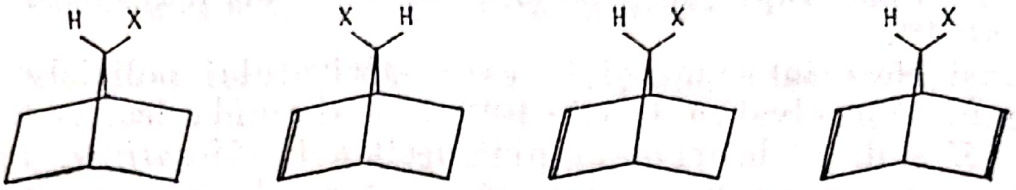
Raportul de reactivitate între *exo* și *endo*-derivat este de 8000 în acid acetic la 25°C[118]. În tosilatul *endo* formarea directă a ionului homoalilic nu este posibilă din considerente geometrice.

Stabilizarea sistemelor homoalilice poate fi calculată prin metode LCAO simple[115,119]. Rezultatele acestor calcule arată că ionul delocalizat *54* este mai stabil cu 0,142 β, în raport cu ionul *55*. Dacă se ține seama că atomul C_2 din *54* poate interacționa și cu orbitalul de la atomul C_5, energia de delocalizare a sistemului obținut *56* este și mai mare, anume 0,276 β[119].

Un exemplu de participare homoalilică deosebit de spectaculos a fost găsit în reacțiile derivaților de 7-norbornenil[120,121] și 7-norbornadienil[122]. Tosilatul de *anti*-7-norbornenol (*58*,X= = OTs) suferă la 25°C acetoliză unimoleculară, având constanta de viteză $9{,}04 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$. Constanta de viteză a tosilatului saturat corespunzător la 205° este $8{,}40 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Extrapolarea acestei constante la 25° duce la concluzia că introducerea dublei legături în sistemul saturat *57* mărește reactivitatea acestuia de 10^{11} ori. Introducerea a două duble legături în *57* duce la un factor de accelerare mai puternic[122a]. Vitezele relative în această serie de derivați sînt redate mai jos:

[115] M. SIMONETTA și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 18 (1954).
[116] S. WINSTEIN, H. M. WALBORSKY și K. SCHREIBER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 5795 (1950).
[117] J. D. ROBERTS, W. BENNETT și R. ARMSTRONG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 3329 (1950).
[118] S. WINSTEIN și M. SHATAVSKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*,592 (1956).
[119] R. J. PICCOLINI și S. WINSTEIN, în „Tetrahedron", *19*, Supplement, nr. 2, 423 (1963).
[120] S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON și R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 4183 (1955).
[121] S. WINSTEIN și M. SHATAVSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 592 (1956).
[122] S. WINSTEIN și C. ORDRONNEAU, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2084 (1960).
[122a] v. și B. A. HESS, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1000 (1971).

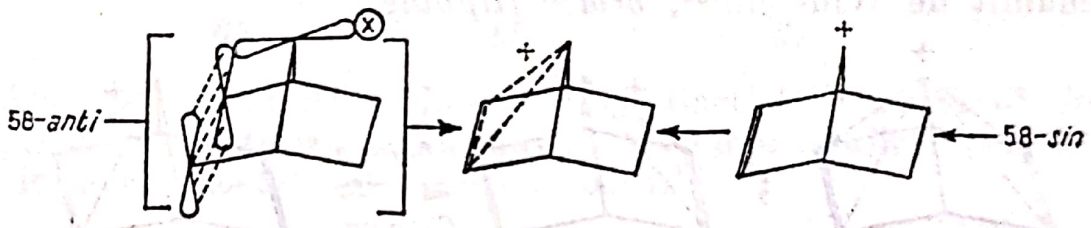
Scanned with OKEN Scanner



57 | *58-sin* | *58-anti* | *59*

vit. rel. 1 | 10^1 | 10^{11} | 10^{14}

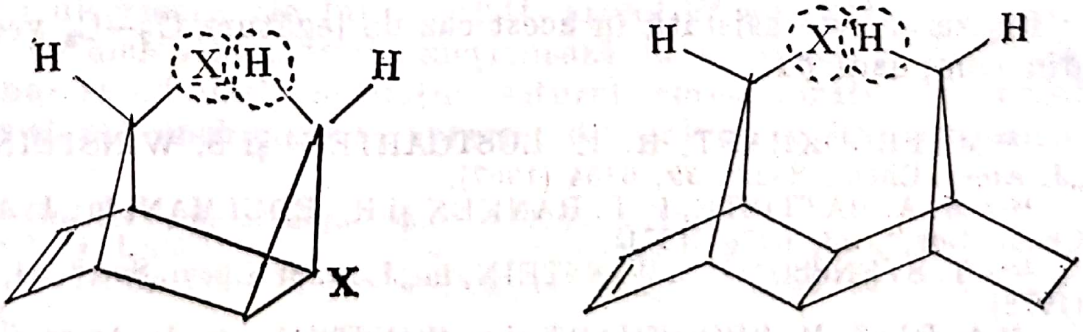
Explicația vitezelor neobișnuit de mari se găsește în posibilitatea întrepătrunderii în starea de tranziție *60* a lobului orbitalului parțial vacant de la C_7 cu lobii orbitalului π ai dublei legături. Această întrepătrundere nu este posibilă decît la derivatul *58-anti*:



60 *60a*

Calcule mecanic cuantice[119] arată că ionul neclasic *60a* are o energie de delocalizare de 0,386 β, adică cu 0,11 unități β mai mare decît a ionului *56*.

Comprimarea sterică la centrul de reacție poate juca un rol important în factorii de accelerare observați în solvolizele derivaților de acest tip. Astfel, derivatul ciclopropanic *61 a* reacționează

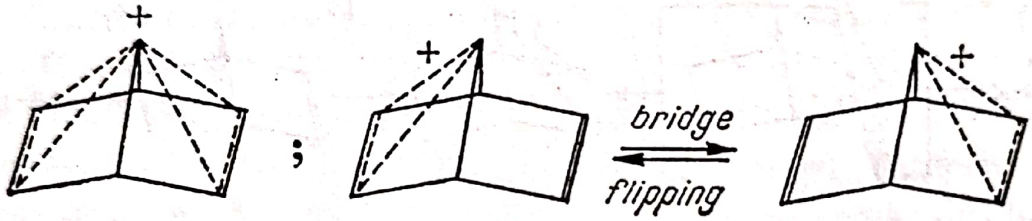


61 a *61b*

de 32 ori mai rapid decît *59* și de 5000 de ori mai rapid decît *58-anti*[123a].

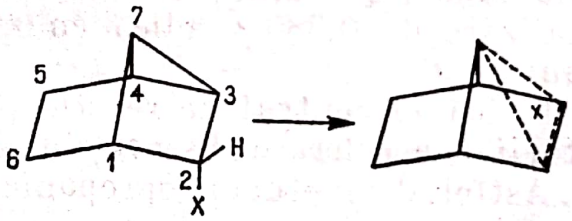
Același efect intervine și în cazul derivatului policiclic *61b*, care suferă o solvoliză de $4{,}1 \cdot 10^{15}$ ori mai rapidă decît a derivatului *57* și de 40 de ori mai rapidă decît a lui *58-anti*[123b]. În ambele cazuri, grupa X interferează cu atomi de hidrogen vecini. Prin ionizare și formarea cationului *60a*, comprimarea sterică este mult diminuată.

Solvoliza clorurii de 7-norbornadienil, *59*, ar putea să genereze ionul neclasic *62* în care participă ambele duble legături. Studii RMN ale ionului de 7-norbornadienil au arătat însă că ionul este nesimetric și corespunde structurii *63*. Creșterea temperaturii permite echilibrarea ionilor echivalenți, *63a* și *63b*. Bariera de energie între cei doi ioni este de 8—19 kcal/mol, depinzînd de natura substituentului din poziția 7. Fenomenul a fost denumit de Winstein[123], *bridge flipping*.



62 *63a* *63b*

În generarea ionului neclasic *61*[124] se cunoaște și o rută σ:



64 *60a*

Ionizarea este asistată în acest caz de legătura C_7—C_3 vecină, din compusul *64*.

[123] M. BROOKHART, R. K. LUSTGARTEN și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6354 (1967).

[123a] M. A. BATTISTE, P. F. RANKEN și R. EDELMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 6276 (1971).

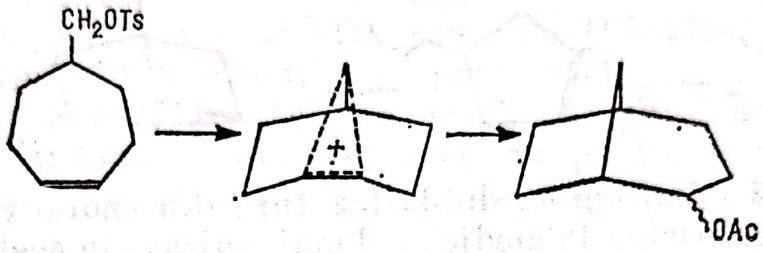
[123b] T. SVENSSON și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2336 (1972).

[124] A. DIAZ, M. BROOKHART și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3133 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

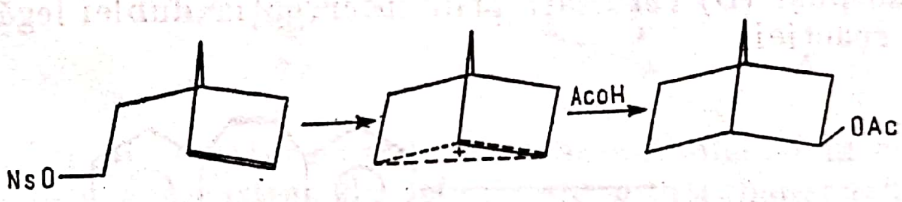
4.5.3. Participarea dublelor legături mai depărtate

Studiind acetoliza tosilatului de Δ^4-cicloheptenilmetil (*65*)[125], Le Ny constată formarea compusului biciclic *67*. Comparîndu-se constanta de viteză a tosilatului nesaturat *65*(k_N) cu constanta de viteză a tosilatului saturat corespunzător (k_S) se constată că raportul $k_N/k_S = 30$. Aceasta sugerează participarea dublei legături prin formarea intermediarului neclasic *66*.

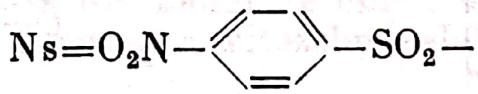


65 *66* *67*

Aproape concomitent, Lawton[126] și Bartlett[127] au făcut descoperirea că acetoliza nosilatului de Δ^3-ciclopenteniletil (*68*) duce la formarea acetatului de exonorbornil.



68 *69*

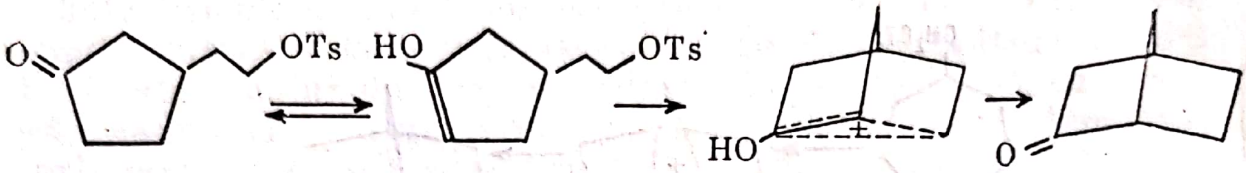


Aceasta indică formarea ionului neclasic de norbornil *69*. Studii ulterioare ale lui Bartlett și col.[128] au arătat că nosilatul de ciclopenteniletil reacționează în acid acetic de 73 de ori mai rapid decît nosilatul saturat corespunzător. Factorul de asistență anchimerică, apreciat din solvoliza derivatului sa-

[125] G. LeNY, în „Compt. rend", *251*, 1526 (1960).
[126] R.G. LAWTON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2399 (1961).
[127] P. D. BARTLETT și S. BANK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2591 (1961).
[128] P. D. BARTLETT, S. BANK, R. J. CRAWFORD și G. H. SCHMID, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1288 (1965).

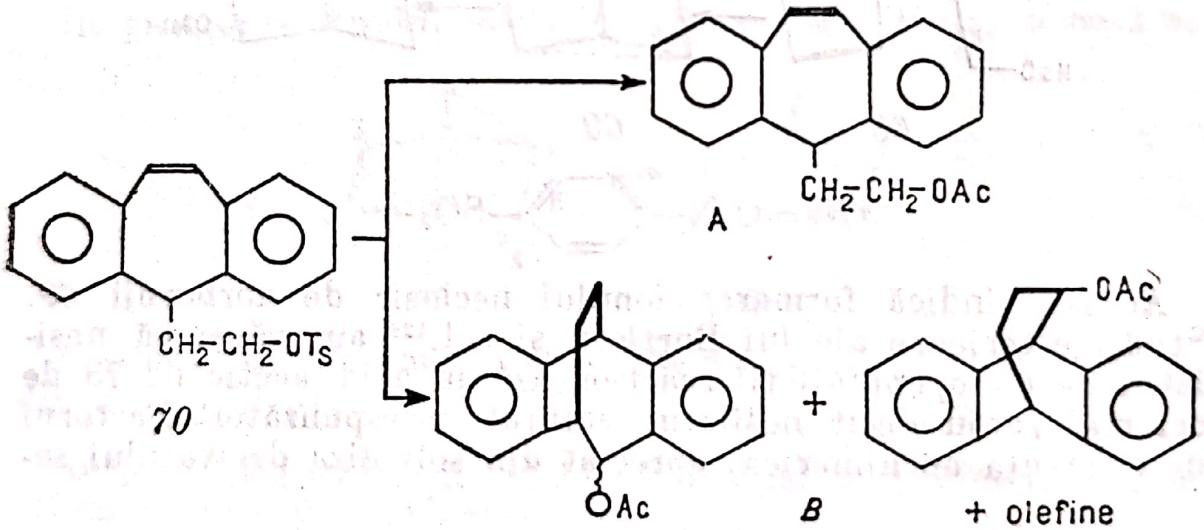
turat, depinde însă de dizolvant. Acesta este mic în etanol ($k_N/k_S = 5{,}7$) și este foarte mare în acid formic[128] ($k_N/k_S = 640$).

O grupă carbonil mai depărtată de centrul de reacție poate influența mersul solvolizei și într-un alt mod decît cel care a fost deja arătat (v. pag. 223). Astfel derivatul ciclopentanonic de mai jos, în acetoliză, formează 97% produs normal de solvoliză alături de 3% norcamfor. În acid trifluoracetic se formează numai norcamfor[129]:



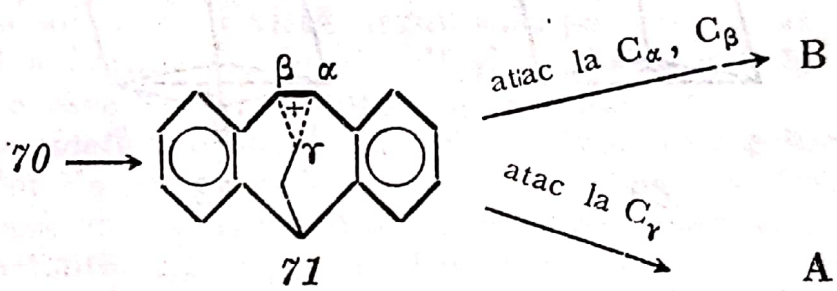
Trebuie să admitem că dubla legătură din enolul corespunzător cetonei participă în mediul cel mai ionizant în același mod ca și în exemplul discutat mai sus.

Un exemplu interesant îl constituie tosilatul de 1 : 2,5 : 6-dibenzocicloheptatrienil-7-β-etil, *70*[130]. În solvoliza cu acid acetic (115°) acesta dă naștere la un produs de acetoliză normal (A), avînd același schelet cu tosilatul inițial și la o serie de produși transpuși (B) rezultați prin intervenția dublei legături la centrul reacției.

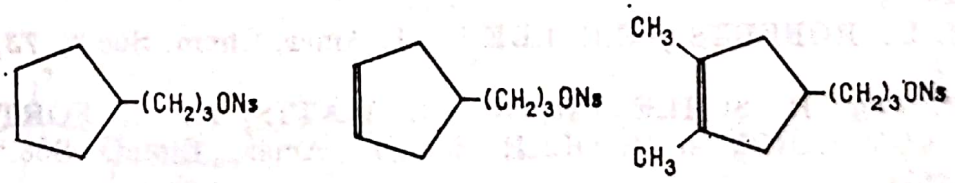


[129] J. L. MARSHAL, în „Tetrahedron Letters" *1971*, 753.
[130] E. CIORĂNESCU, M. BANCIU, R. JELESCU, M. RENȚEA, M. ELIAN și C. D. NENIȚESCU, în „Tetrahedron Letters", *1969*, 1871; M. VOICU și F. BADEA în „Rev. Roumaine Chim.", *15*, 929 (1969).

Se constată că raportul dintre acești produși (A/B) crește liniar cu concentrația acetatului de sodiu (în exces) folosit drept tampon și că dreapta obținută nu trece prin origine. Aceste fapte arată că acetatul netranspus rezultă printr-o solvoliză pseudounimoleculară cuplată cu o reacție bimoleculară cu ionul acetat. Este interesant faptul că valoarea constantei pseudounimoleculare este practic egală cu valoarea constantei pseudounimoleculare a solvolizei tosilatului saturat corespunzător, ceea ce este în acord cu un efect inductiv slab al dublei legături asupra centrului de reacție. În schimb, constanta bimoleculară calculată din datele obținute este mult mai mare decît cea corespunzătoare tosilatului saturat. Aceasta arată că ionul neclasic *71*, format prin asistența dublei legături, dă pe lîngă produși de transpoziție și produsul de solvoliză netranspus, A (atac γ, *rută retro* π)



Faptul că dubla legătură produce un atac nucleofil la centrul de reacție este demonstrat de solvolizele *p*-nitrobenzensulfonaților de mai jos, în care se observă că introducerea a două grupe metil la dubla legătură din ciclul de cinci, mărind nucleofilicitatea, determină o creștere a vitezelor relative.

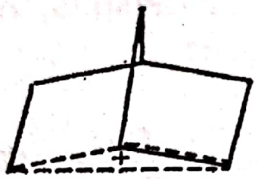


Viteza relativă[131] 60°C	1	~ 1	4

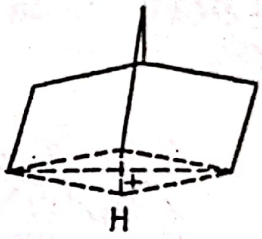
[131] P. D. BARTLETT, W. S. TRAHANOWSKY, D. A. BOLON și G.H. SCHMID în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1314 (1965).

Unul din sistemele cele mai intens studiate din punctul de vedere al apariţiei ionilor neclasici prin participarea legăturilor σ este sistemul biciclo [2.2.1] heptanului. Istoric, admiterea asistenţei anchimerice a unei legături σ este legată de aceşti derivaţi[132].

Reacţiile derivaţilor de 2-norbornil se pot explica prin existenţa a doi intermediari neclasici, unul propus de Winstein (*69*)[133] şi altul de Roberts şi Lee (*72*)[134].



69



72

Ionul neclasic de norbornil a putut fi identificat prin studii RMN şi Raman[135,136,137] în soluţii de SbF_5. Indiferent de ruta

[132] T. P. NEVELL, E. de SALAS şi C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1939*, 1192.

[133] S. WINSTEIN şi D. TRIFAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 1147, 1154 (1952).

[134] J. D. ROBERTS şi C.C. LEE în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5009, (1951).

[135] P. von R. SCHLEYER, W. E. WATTS, R. C. FORT Jr., M. B. COMISAROV şi G. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5679 (1964).

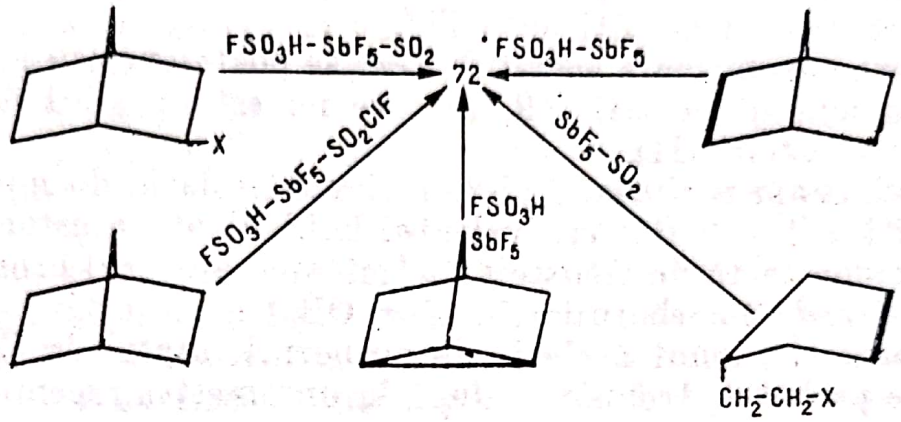
[136] M. SAUNDERS, P. von R. SCHLEYER şi G. A. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5680 (1964).

[137] G. A. OLAH, A. COMMEYRAS şi CH. Y. LUI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 3882 (1968); G. A. OLAH şi A. M. WHITE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 3954, 3956 (1969); G. A. OLAH, GH. D. MATEESCU şi J. L. RIEMENSCHNEIDER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2530 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

prin care se generează ionul de norbornil, specia ionică observată este aceeași și corespunde lui *72* (Schema II)

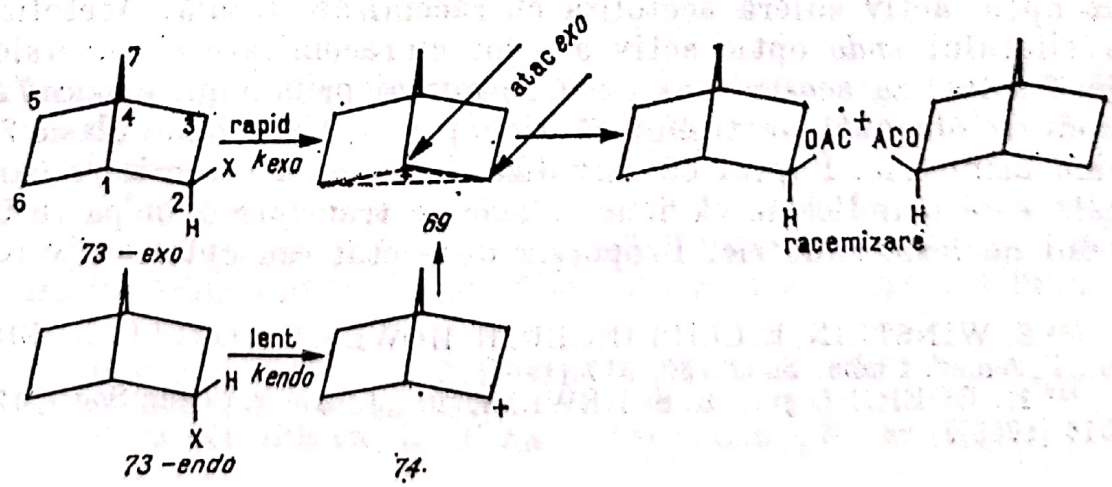
Schema II



Existența acestui ion în soluții de SbF_5 nu implică însă apariția sa în solvolize. Există argumente pe care se bazează admiterea atît a ionilor de tip *69*, cît și *72* în reacții de solvoliză, argumente care vor fi discutate mai departe.

a. *Date cinetice.* Studiul cinetic al solvolizelor *p*-brombenzensulfonaților de *exo* și *endo*-norbornil a arătat că derivatul *exo* reacționează mult mai rapid decît derivatul *endo*, raportul celor două constante, k_{exo}/k_{endo}, fiind de cca. 350 în acid acetic. Pe de altă parte, derivatul *endo* reacționează cu viteza practic egală cu cea a *p*-brombenzensulfonatului de ciclohexil[133]. Interpretarea dată de Winstein și Trifan este că legătura σ C_6—C_1 asistă anchimeric ionizarea derivatului *exo*. Această asistență nu este însă posibilă la derivatul *endo* unde grupa deplasată, fiind situată într-o poziție nefavorabilă, nu poate suferi decît ionizarea normală (*74*).

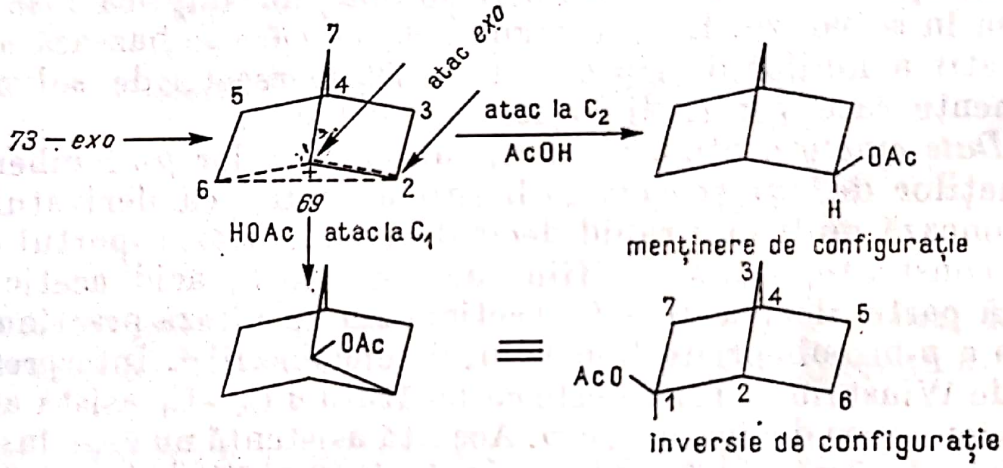
Schema III



b. *Stereochimia reacției.* Indiferent dacă se pornește de la derivatul *exo* sau *endo* în reacție nu se formează decît acetatul *exo*. Date mai noi obținute de Winstein și col.[138] indică faptul că acetatul *endo*, dacă se formează, nu poate depăși 0,05%, fapt confirmat apoi și de alți autori[139].

Formarea exclusivă a acetatului *exo* se poate explica admițînd formarea ionului neclasic *69*, în care nu este posibil decît un atac *exo* (schema III).

c. *Echivalența pozițiilor 1 și 2.* În ionul neclasic de norbornil, *69*, pozițiile 1 și 2 sînt echivalente. Echivalența acestor poziții a fost demonstrată de Winstein și Trifan cu ajutorul brosilaților de *exo* și *endo*-2-norbornil (73, X = OBs) optic activi. În caz că se formează ionul neclasic de norbornil, atacul la C_1 și C_2, la fel de probabil, trebuie să ducă la un amestec racemic.

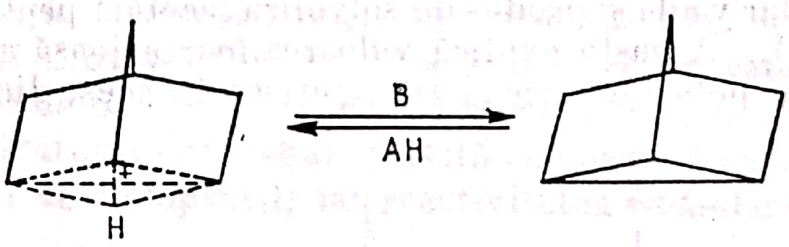


Această prevedere a fost întru totul confirmată. Brosilatul *exo* optic activ suferă acetoliză cu racemizare totală. Acetoliza brosilatului *endo* optic activ are loc cu racemizare și inversie. Dacă solvoliza acestuia ar decurge numai prin ionul clasic *74*, produșii obținuți ar trebui să fie optic activi, ionul clasic *74* fiind asimetric. Faptul că solvoliza decurge cu racemizare parțială este o indicație că ionul clasic se transformă în parte în ionul neclasic simetric. Proporția de acetat *exo* optic activ re-

[138] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, R. HOWE și E. VOGELFANGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 377 (1965).
[139] H. GOERING și C. B. SCHEWENE în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 3516 (1965).

zultată (cu configurație inversată la C_2) depinde de nucleofilicitatea dizolvantului. Ea este 13% în acetonă apoasă, 7% în acid acetic și numai 3% în acid formic[138]. Aceasta arată că ionul clasic *74* rezultat inițial trece în ionul neclasic *69*, simetric, care se racemizează; în dizolvanți nucleofili, ionul clasic poate fi captat înainte de a suferi această transformare, activitatea sa optică păstrîndu-se.

Roberts și Lee[134,140] au încercat să demonstreze echivalența pozițiilor 1 și 2 marcînd izotopic atomii de carbon din pozițiile 2 și 3. Dacă solvoliza ar decurge după schema III, acetatul obținut în solvoliză ar trebui să conțină atomi de carbon radioactivi în pozițiile 2,3,1 și 7. Degradarea acetatului de 2-*exo*-norbornil rezultat din solvoliză a arătat însă că atomii de carbon radioactivi se repartizează într-o proporție destul de mare și în pozițiile 5 și 6. Aceasta indică prezența ionului de nortricicloniu *72*, alături de ionul neclasic, *69*. Existența acestui ion a fost confirmată și de studiile RMN și Raman. Mai mult, în acetoliză s-a putut decela în proporție de cca. 4% nortriciclenul *75* care nu poate proveni decît din *72* prin expulzarea unui proton. Același produs se formează în proporție de 98% la diluarea soluției ionului *72* în SbF_5, cu piridină. Ionul de nortricicloniu rezultă și prin protonarea lui *75*. După cum se vede, acesta corespunde



72 *75*

unui ciclopropan protonat. Calculul mecanic cuantic[140a] al ionului de nortricicloniu arată că acesta este mai stabil cu cca. 40 kcal/mol decît ionul clasic *74*.

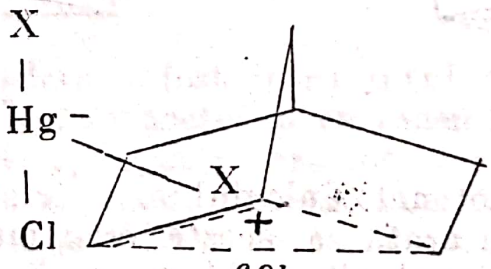
d. *Întoarcerea internă*. Observarea întoarcerii interne este un argument serios în favoarea formării unei specii stabile, delocalizate. Winstein și Trifan[133] au observat că raportul între con-

[140] J. D. ROBERTS, C. C. LEE și W. H. SAUNDERS, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 4501 (1954).

[140a] G. KLOPMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 89 (1969).

stanta polarimetrică și constanta titrimetrică (vezi p. 160) este în cazul acetolizei *p*-brombenzensulfonaților de 2-norbornil optic activi practic egal cu unitatea în cazul izomerului *endo* și cca. 4,5 pentru izomerul *exo*[138]. Aceste fapte confirmă încă o dată că ionul clasic *74* trece în ionul neclasic *69* (*73-endo* nu suferă întoarcere internă spre deosebire de *73-exo*). Pe de altă parte, aceleași date arată că raportul k_{exo}/k_{endo} este în realitate mai mare decît cel observat și anume $4{,}5 \times 350 = 1\,600$. Această valoare ar corespunde raportului k_{exo}/k_{endo} în absența întoarcerii interne. Întoarcerea internă fiind funcție de nucleofilicitatea gegenionului este de așteptat ca acesta să varieze cu natura grupei deplasate. S-a arătat că în solvoliza bromurilor de norbotr nil raportul dintre constanta polarimetrică și titrimetrică ese-de 8,5[141a], în acord cu nucleofilicitatea mai mare a ionului de brom.

În solvoliza clorurii de *exo*-2-norbornil raportul celor două constante este de 11,4[141b,c]. Dacă acetoliza acestui derivat se execută în prezență de săruri mercurice (cataliză electrofilă), raportul scade la 9,6 pentru clorura mercurică și la 1,2 pentru $Hg(OAc)_2$. Este evident că în acest caz în starea de tranziție se rupe legătura $C-Cl\overset{+}{H}gX_2$, mult mai ușor ionizabilă decît legătura C—Cl. În perechea de ioni rezultată, *69b*, întoarcerea internă va duce la clorura inițială-deosebit de ușor pentru $HgX_2 = HgCl_2$, dar va da și produs de solvoliză (acetat) pentru $HgX_2 = Hg(OAc)_2$. Aceasta explică valoarea foarte joasă a raportului constantelor polarimetrice și titrimetrice în acest din urmă caz.



69b

[141a] J. P. SCHAEFER, M. J. DAGANI și D. S. WEINBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6938 (1967).
[141b] J. P. HARDY, A. CECCON, A. F. DIAZ și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 1356 (1972);
[141c] J. P. HARDY, A. F. DIAZ și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2363 (1972).

Raportul k_{exo}/k_{endo}, măsurat din constantele titrimetrice, crește o dată cu descreșterea nucleoficității gegenionului. Astfel pentru *p*-nitrobenzoat[142] raportul este 183, pentru *p*-toluensulfonat[143] este 280, pentru *p*-brombenzensulfonat[133] este 350 iar pentru grupa acetoximercur[144] este de 5 000. În acest din urmă caz, grupa deplasată eliminîndu-se ca mercur metalic, nu mai apare întoarcerea internă.

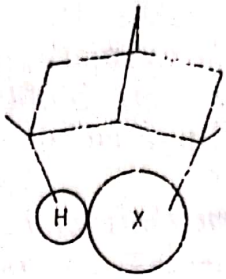
e. *Desaminările 2-norbornilaminelor.* În reacțiile de desaminare grupa deplasată este grupa $-N_2^+$. Aceasta fiind o grupă ușor deplasabilă nu necesită asistență. Se admite în consecință că reacțiile de desaminare decurg prin ioni clasici. Studiul desaminărilor *exo*- și *endo*-2-norbornilaminelor optic active[145,146] în acid acetic demonstrează că reactivitatea ionului clasic de norbornil este diferită de cea a ionului neclasic. Astfel în desaminare se formează aproximativ 2—4% acetat *endo*, față de maximum 0,05% cît apare în acetoliză. Mai semnificativ este însă faptul că se conservă o parte din activitatea optică (cca. 11—18%) față de racemizarea totală în acetoliză. Faptul că stereochimia și natura produșilor de reacție diferă în cele două reacții arată că și intermediarii carbocationi trebuie să fie diferiți. Cum în reacția de desaminare apar ioni clasici, capabili să-și mențină activitatea optică, rezultă că în solvoliză specia ionică trebuie să fie simetrică (deci ion neclasic).

f. *Intervenția factorilor sterici.* În critica ionului de norbornil făcută de H.C.Brown[142,147,148,149] se consideră că raportul k_{exo}/k_{endo} mare se datorește intervenției factorilor sterici. Astfel reactivitatea derivatului *exo* trebuie privită ca normală (în comparație cu derivații de ciclopentil) iar reactivitatea *endo*-derivatului ca

[142] H. C. BROWN, M. H. REI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5004 (1964).
[143] P. von R. SCHLEYER, M. M. DONALDSON și W. E. WATTS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 375 (1965).
[144] S. WINSTEIN, E. VOGELFANGER, K. C. PANDE și H. F. EBEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 4993 (1962).
[145] E. J. COREY, J. CASANOVA Jr., P. A. VATAKENCHERRY și R. WINTER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 169 (1963).
[146] J. A. BERSON și A. REMANICK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1749 (1962).
[147] H. C. BROWN și H. M. BELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5003, 5007 (1964).
[148] H. C. BROWN și K. T. LIU, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 466 (1967).
[149] H. C. BROWN și M. H. REI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6216 (1968).

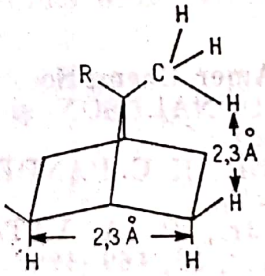
Scanned with OKEN Scanner

anormală. Viteza este micșorată ca rezultat al împiedicării sterice a ionizării de către hidrogenul din C_6.

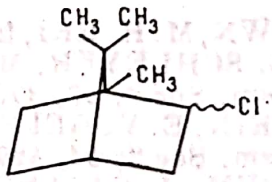


O parte dintre studiile făcute au urmărit efectul introducerii de grupe voluminoase în poziția 6-*endo* asupra raportului k_{exo}/k_{endo}. Dacă diferența de reactivitate între derivații *endo* și *exo* s-ar explica numai prin efectul steric al hidrogenului de la C_6, atunci înlocuirea acestuia cu grupe mai voluminoase ar trebui să micșoreze și mai mult reactivitatea derivaților de *endo*-2-norbornil și să mărească deci raportul k_{exo}/k_{endo}. Rezultatele obținute pînă acum nu confirmă această prevedere. Deși reactivitatea izomerilor *endo* scade într-adevăr cu volumul grupelor din poziția 6[143,150,151], raportul k_{exo}/k_{endo}, în loc să crească, scade. Se consideră[143] că factorul steric în nici un caz nu poate da socoteală în întregime de diferența de reactivitate între derivații *exo* și *endo*.

În aceeași ordine de idei s-a urmărit efectul introducerii de grupe metil în poziția 7 din sistemul de norbornil, *76*. Modelul geometric arată că aceste grupe ar trebui să ecraneze poziția 2-*exo* în aceeași măsură în care hidrogenul din poziția 6 ecranează ionizarea (sau atacul) din 2-*endo*.



76



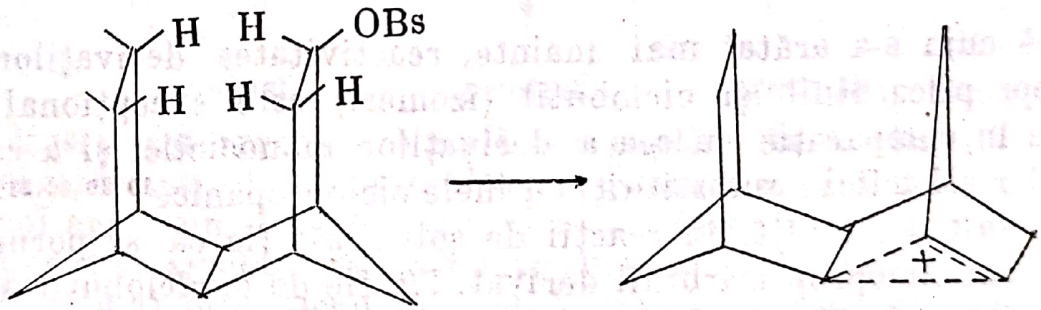
76a *exo*-clor
76b *endo*-clor

[150] R. BAKER și J. HUDEC, în „Chem. Comm.", *1967*, 929.
[151] R. BAKER și T. J. MASON, în „Chem. Comm.", *1969*, 120.

Ar fi de așteptat deci ca grupele 7-metil să micșoreze reactivitatea derivaților 2-*exo*, iar raportul k_{exo}/k_{endo} să se micșoreze. Această prevedere este verificată numai în cazul derivaților conținînd în poziția 2, pe lîngă grupa deplasabilă, o grupă puternic donoare de electroni și cu cerințe sterice mai mici, care face inutilă asistența legăturii $C_6—C_1$[41]. Nu este însă confirmată în cazul sistemelor care nu conțin această grupă. Astfel, pentru clorurile de bornil(*76b*) și izobornil (*76a*)[103] raportul k_{exo}/k_{endo} este de 10^5, ceea ce confirmă formarea ionilor neclasici și asistența legăturii $C_6—C_1$.

Acestea arată că factorii sterici joacă într-adevăr un rol important în sistemele care sînt obligate să reacționeze prin ioni clasici, dar sînt neimportanți în reacțiile cu participare.

La derivații policiclici comprimarea sterică la centrul de reacție alături de accelerarea obișnuită produsă de participarea legăturii σ poate provoca creșteri considerabile ale vitezei de reacție[152a]. Astfel, derivatul policiclic *77* are constanta de acetoliză la 25°C egală cu $1{,}04 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, reacționînd de cca. 10^2 ori mai rapid decît brosilatul de *exo*-2-norbornil în condiții similare. În intermediul format, *78*, repulsiile dintre atomii de hidrogen din punțile etenice sînt mult diminuate.



77 *78*

g. Studiul derivaților de 2-norbornil terțiari. Teoria prevede că în cazul solvolizei derivaților terțiari, asistența anchimerică a legăturii $C_6—C_1$ nu mai joacă un rol important. Într-adevăr din tablul IV.1 se deduce că introducerea unei grupe metil într-un derivat secundar provoacă o creștere a vitezelor de reacție

[152a] P. CARTER și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2171 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

de 10^1—10^3 ori. Acest factor de viteză nu poate desigur concura cu asistența obișnuită a legăturii C_6—C_1. Se constată astfel că în solvoliza *p*-nitrobenzensulfonaților de 1,2-dimetil-2-norbornil optic activi activitatea optică se păstrează[152b], în acord cu intervenția ionilor clasici în solvoliză. Introducerea de grupe metil în pozițiile 6 și 7 a unui derivat terțiar de norbornil produce o variație a raportului k_{exo}/k_{endo} în acord cu modelul unei ionizări neasistate[153,154]. Introducerea unei grupe fenil în poziția 2 este, de asemenea, de așteptat să stabilizeze ionul clasic în comparație cu ionul neclasic. Studiul ionilor de 1,2-diarilnorbornil, derivînd de la 1,2-diaril-2-norbornanoli, a demonstrat că acești ioni sînt clasici[155]. Diferența în comportare a derivaților de 2-norbornil terțiari față de cei secundari demonstrează asistența anchimerică a legăturii C_6—C_1 în derivații secundari.

În concluzie, în favoarea ionului neclasic de norbornil s-a adunat pînă în prezent un bogat și variat material experimental. Existența și intervenția acestuia în solvolize par a fi sigure în concepția autorului de față.

4.5.5. Ionul de biciclobutoniu

După cum s-a arătat mai înainte, reactivitatea derivaților de ciclopropilcarbinil și ciclobutil (izomeri) este excepțional de mare în comparație cu cea a derivaților monociclici și a compușilor aliciclici nesubstituiți cu inele ciclopropanice[19,20,22,23,110]. Mai mult decît atît, în reacții de solvoliză, fie că se pornește de la un ciclopropilcarbinil derivat, *79*, fie de la ciclobutil derivatul izomer, *80*, produșii sînt aceiași, iar proporțiile în care

[152b] H. L. GOERING și K. HUMSKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6213 (1968).

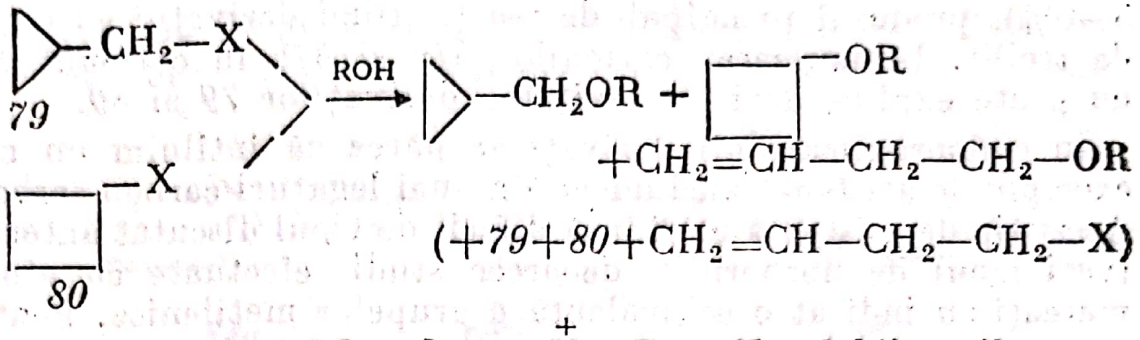
[153] H. C. BROWN și S. IKEGAMI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 7122 (1968).

[154] S. IKEGAMI, D. L. VANDER-JAGT și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 7124 (1968).

[155] P. von R. SCHLEYER, D. C. KLEINFELTER și H. G. RICHEY Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 479 (1963).

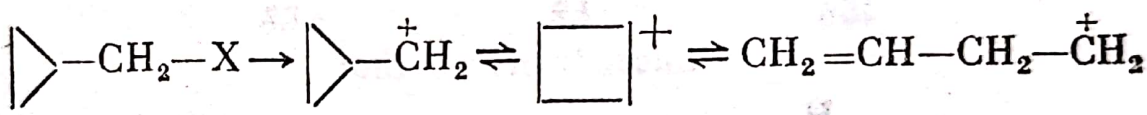
Scanned with OKEN Scanner

se formează nu depind de derivatul inițial de la care s-a pornit[156,157,158].



X = halogen, Ar—SO_2—O—, —$\overset{+}{N}_2$; R = H, alchil, acil

Partea de produs care nu a suferit solvoliză conține un amestec de ciclopropilcarbinil, ciclobutil și alilcarbinil derivat, ceea ce demonstrează întoarcerea internă în aceste sisteme[159]. Rezultatele ar putea fi interpretate în sensul formării unor intermediari, ioni de carbeniu clasici, care se echilibrează între ei[20]:



81a *81b* *81c*

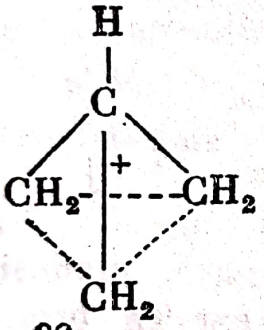
produși produși produși

Această interpretare simplă nu explică însă vitezele mari observate. Astfel ciclopropilcarbinilclorura suferă solvoliză în etanol apos numai de 15 ori mai lent decît clorura de *t*-butil[20], deși ar fi de așteptat ca un derivat primar să reacționeze de cca. 10^{10} ori mai încet decît derivatul terțiar. S-ar putea considera că factorul de accelerare se datorește izomerizării în cationul secundar *81b* sau mai curînd în cationul homoalilic, *81c*, care

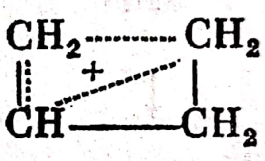
[156] H. G. RICHEY Jr., J. M. RICHEY, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *88*, 4971 (1966).
[157] J. D. ROBERTS, R. H. MAZUR, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *73*, 3542 (1951).
[158] R. H. MAZUR, W. N. WHITE, D. A. SEMENOW, C.C. LEE, M. S. SILVER și J. D. ROBERTS, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *81*, 4390 (1959).
[159] M. C. CASERIO, W. H. GRAHAM și J. D. ROBERTS, în „Tetrahedron“, *11*, 171 (1960).

ar explica și accelerarea observată la derivatul ciclobutanic. Alilcarbinil-derivatul este însă un produs minor de reacție (cca. 3—6%), produsul principal de reacție fiind derivatul cu ciclul de trei[159]. Izomerizarea cationilor *81a* și *81b* în cationul *81c* nu poate explica deci reactivitatea derivaților *79* și *80*.

În ciclopropilcarbinil derivați ar părea că întîlnim un nou exemplu de asistență anchimerică a unei legături carbon-carbon. Acest tip de asistență ar fi însă diferit de tipul discutat anterior (vezi ionul de norbornil), deoarece studii efectuate cu atomi marcați au indicat o echivalență a grupelor metilenice. Pentru a explica această echivalență, Roberts și Mazur[157] au admis inițial un intermediar unic de reacție avînd structura unui ion de triciclobutoniu, *82*, în care sarcina pozitivă este uniform repartizată la cele trei grupe metilenice și nu apare la grupa $\rangle CH$:



82



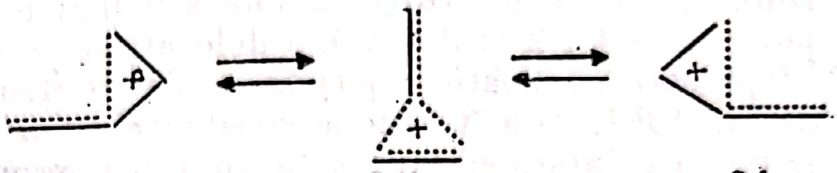
83

Studii ulterioare de izomerizare a ciclopropilcarbinolului cu clorură de zinc și acid clorhidric au arătat că echilibrarea grupelor metilenice nu este completă și că intermediarul (intermediarii) nu pot avea o structură atît de simetrică pe cît ar sugera-o formula *82*. În locul acestui intermediar, Roberts și col.[158] propun un ion de biciclobutoniu nesimetric, *83*, care se află probabil în echilibru rapid cu alte specii echivalente acesteteia[158,159,160].

[160] Vezi comentariul lui P. D. BARTLETT în citat[69] p. 272.

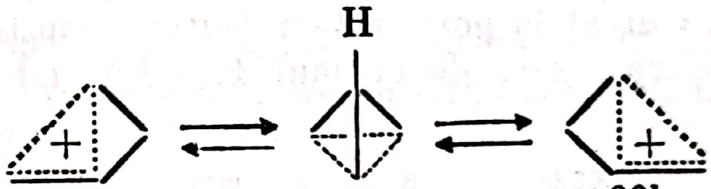
Scanned with OKEN Scanner

Formularea acestor intermediari cu adevărat „neclasici" a ridicat discuții aprinse[110,161]. Winstein și col.[162], discutînd formularea de tip *82* și *83* a intermediarilor, a arătat înrudirea care există între acești intermediari și ionii homoalilici, *84*:



84a *84b* *84c*

ioni homoalilici



83a *82* *83b*

ioni de ciclobutoniu

Diferența dintre aceste două tipuri de specii ionice este că, în ionii homoalilici interacțiunile 1.4 sînt slabe și neglijabile, în timp ce în ionii de biciclobutoniu interacțiunile 1.4 joacă un rol important. Trecerea unui ion de biciclobutoniu în altul (*83a* ⇄ *83b*) poate avea loc prin intermediul speciei simetrice, *82*, întocmai cum trecerea unui ion homoalilic în altul (*84a* ⇄ *84c*) poate avea loc printr-un ion homoalilic simetric, *84b*. Spectrul RMN[163] a cationului obținut la tratarea ciclobutanului cu FSO_3H-SbF_5 este în acord cu structurile *82* și *83* fără a permite o alegere între acestea. Dat fiind scara vitezelor fenomenelor de rezonanță magnetică nucleară, se face observația[163] că rezultatele nu pot fi considerate drept o dovadă experimentală a ionilor neclasici *82* sau *83*.

[161] P. von E. SCHLEYER și G. W. van DINE în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2321 (1966).

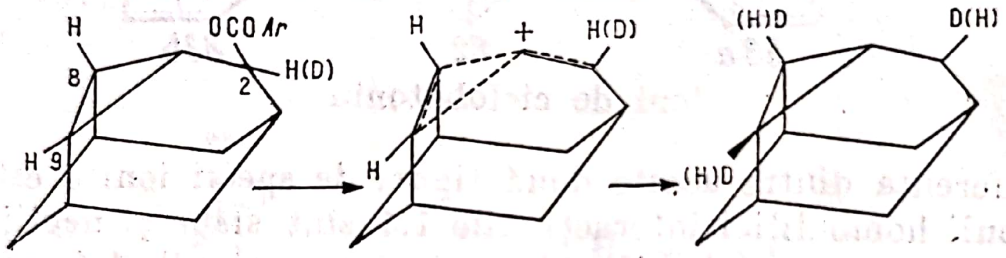
[162] S. WINSTEIN și E. M. KOSOWER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 4399 (1959).

[163] G. A. OLAH și J. LUKAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 933 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Calcule mecanic cuantice[164] ale ionilor de acest tip exclud ionul de triciclobutoniu, *82*. Ionul de biciclobutoniu are o stabilizare netă de 11,4 kcal/mol, fiind de cca. 4 ori mai favorizat energetic ionilor homoalilici.

Studiul solvolizelor în dioxan apos a 3,5-dinitrobenzoaţilor de ciclopropilcarbinil substituiţi cu una sau mai multe grupe metil în poziţiile 1,1′, 2 şi 3 arată o delocalizare a sarcinii în poziţia 3, fapt care nu poate fi pus în acord cu structurile de biciclobutoniu, *83*[161]. Din valoarea constantelor de viteză se trage concluzia că intermediarul este simetric, propunîndu-se structura de ion homoalilic simetric, *84 b*. În acelaşi sens pledează şi solvoliza 3,5-dinitrobenzoatului de 8,9-dehidro-2-adamantil, *85*, marcat în poziţia 2 cu deuteriu sau tritiu[165]. Factorul de accelerare este de ordinul 10^5—10^6, iar hidrogenul se



85 *86*

echilibrează perfect între poziţiile 2, 8 şi 9. Intermediarul este deci simetric, corespunzînd unui ion homoalilic, *86*.

Tot în sprijinul unei structuri homoalilice simetrice pledează şi datele obţinute în solvoliza carbinilbenzoaţilor conţinînd mai multe grupe ciclopropil în α. După cum a arătat Hart şi col.[166,167], efectul grupelor ciclopropil este cumulativ iar pro-

[164] M. E. H. HOWDEN şi J. D. ROBERTS, în „Tetrahedron Suppl.“, *2*, 403 (1963).

[165] J. E. BALDWIN şi W. D. FOGLESONG, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *89*, 6372 (1967).

[166] H. HART şi J. M. SANDRI, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *81*, 320 (1959).

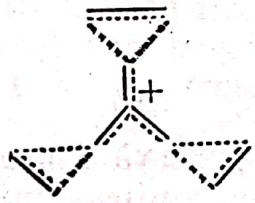
[167] H. HART şi P. A. LAW, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *84*, 2462 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

duşii de solvoliză sînt produşi netranspuşi. Înlocuirea succesivă a grupelor izopropil din *p*-nitrobenzoatul de triizopropilcarbinil cu grupe ciclopropil măreşte viteza de solvoliză în dioxan apos de 246, 23.500 şi respectiv $2{,}4 \cdot 10^7$ ori, ceea ce arată o stabilizare excepţional de mare a ionului de triciclopropilcarbinil.

Această stabilizare este indicată atît de valoarea *pK* mare a triciclopropilcarbinolului (−2,34)[168], cît şi de uşurinţa formării carbocationului corespunzător în acid sulfuric diluat în comparaţie cu trifenilcarbinolul[169].

Toate acestea indică o delocalizare puternică a sarcinii în inelele ciclopropanice, iar faptul că sistemul nu suferă rearanjare în cursul solvolizei este în acord cu structura unui ion homoalilic simetric, *87*.



87

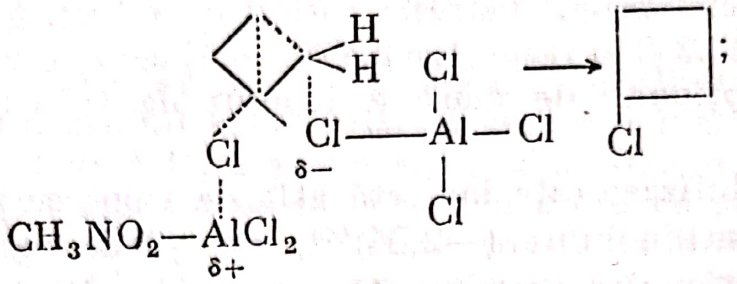
Se cunosc şi reacţii bimoleculare în sistemul ciclopropilcarbinilciclobutil. Astfel Olah şi col.[170a], studiind izomerizarea ciclopropilcarbinilclorurii şi ciclobutilclorurii cu $AlCl_3$ în nitrometan sau în amestecuri de nitrometan cu dizolvanţi nepolari, reuşeşte să identifice reacţii bimoleculare. Stările de tranziţie ale izomerizării clorurii de ciclopropilcarbinil în clorură de

[168] N. C. DENO, H. G. RICHEY Jr., J. S. LIU, J. D. HODGE, J. J. HOUSER şi M. J. WISOTSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 2016 (1962).

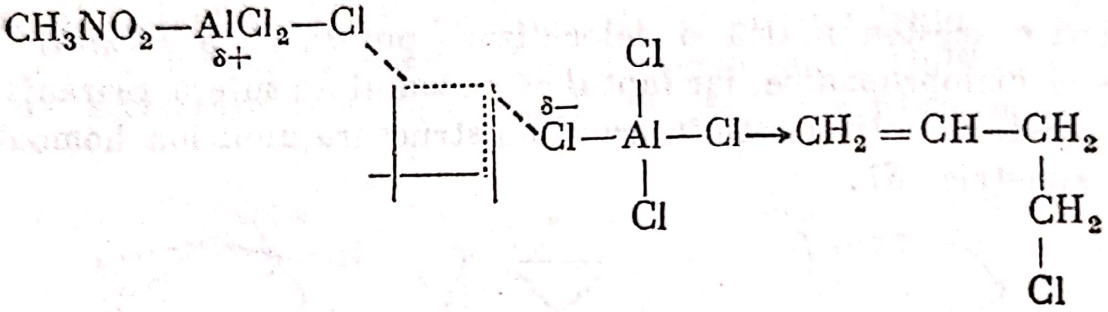
[169] N. C. DENO, J. J. JARUZELSKI şi A. SCHRIESHEIM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3044 (1955).

[170a] G. A. OLAH şi C. H. LIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6468 (1968).

ciclobutil şi a izomerizării acesteia în clorură de alilcarbinil sînt redate mai jos:



88a



88b

Din cele prezentate se observă faptul că şi în problema sistemului de ciclobutil-ciclopropilcarbinil nu s-a ajuns încă la o unitate de păreri[170b]. Ceea ce apare sigur este că inelul de ciclopropil situat într-o poziţie favorabilă faţă de centrul reacţiei, este capabil să acorde o asistenţă substanţială ionizării unimoleculare, cu sau fără rearanjare. Această concluzie este susţinută şi în secţiunea următoare.

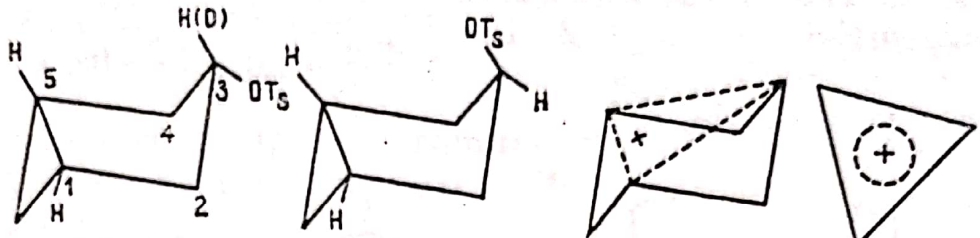
4.5.6. Homoconjugare şi homoaromaticitate

Fenomenul de homoconjugare, după cum s-a arătat, este cunoscut de mai multă vreme. El a fost observat în solvoliza derivaţilor de colesteril şi a derivaţilor de 7-norbornenil şi 7-norbornadienil. Generarea sistemelor homoalilice din derivaţi ciclopropanici a dus la observarea unui fenomen nou, homoaromaticitatea[171], înrudit îndeaproape cu fenomenul de homoconjugare.

[170b] Un punct de vedere diferit în atacarea problemei structurii ionului de ciclobutil este considerat de K. B. WIBERG şi col., în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 544, 553, 568, 571 (1970); v. şi Z. MALERSKI şi P. von R. SCHLEYER în „J. Amer. chem. Soc.", 93, 665 (1971).

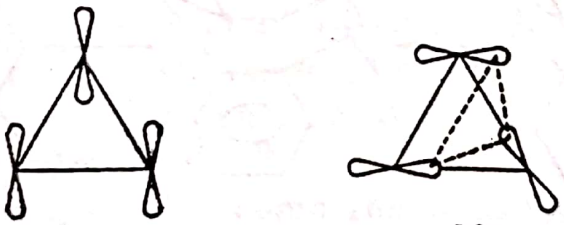
[171] S. WINSTEIN, în „Special Publication", nr. 21, The Chemical Society, London, 1967; S. WINSTEIN, în „Quart. Rev.", *23*, 141 (1969).

Primul exemplu de homoaromaticitate a fost găsit de Winstein și Sonenberg[172,173] în cazul solvolizei *cis*- și *trans*- tosilatului de 3-biciclo [3,1,0] hexil (*89*).



89-cis *89-trans* *90* *91*

Acetoliza tosilatului *cis* decurge diferit de cea a tosilatului *trans*, produsul de solvoliză a acestuia fiind numai acetatul corespunzător tosilatului inițial (păstrare de configurație). Solvoliza prezintă efect salin special (vezi p. 160) iar în caz că se marchează atomul de hidrogen din poziția 3 cu deuteriu se constată o distribuire perfectă a acestuia între pozițiile 1, 3 și 5. Izomerul *cis* față de izomerul *trans* prezintă o accelerare moderată a vitezelor de solvoliză. Tosilatul *trans* dă naștere în proporție mare la olefine, nu prezintă efect salin special și în cursul solvolizei nu se observă distribuirea hidrogenului între diversele poziții. Toate aceste fapte au dus la postularea intermediarului *90* în solvoliza *cis*-derivatului numit ion de trishomociclopropeniliu. Ionul de trishomociclopropeniliu este similar ionului de ciclopropeniliu (*91*) aromatic, cu deosebirea că întrepătrunderea celor trei orbitali *p* este parțial σ și parțial π (vezi p. 31):

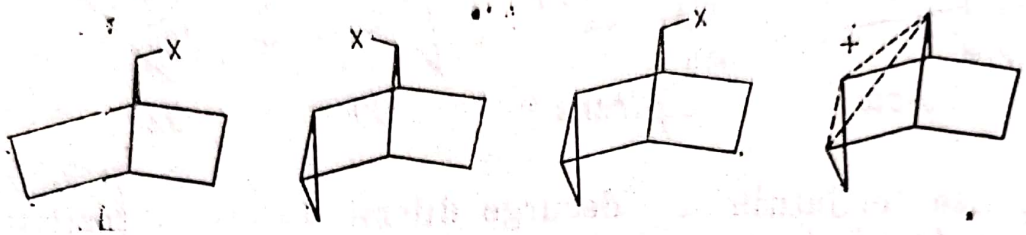


91a *90a*

ion de ciclopropeniliu ion de trishomociclopropeniliu

[172] S. WINSTEIN și J. SONNENBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3235 (1961).
[173] S. WINSTEIN și J. SONNENBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3244 (1961).

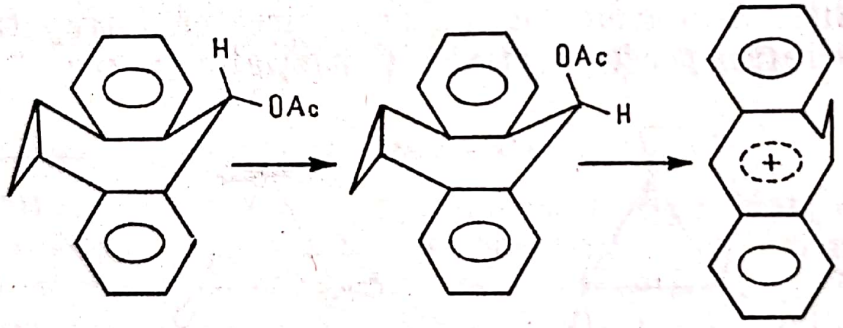
Ionul *90* este un ion homoaromatic şi este cel mai simplu sistem de acest tip. Un alt exemplu în care un inel ciclopropanic este capabil să genereze un sistem homoaromatic a fost recent descoperit de două grupe de cercetători[174,175]. Solvoliza derivaţilor de *endo-anti*-8-triciclo [3, 2, 1, $0^{2,4}$] octanului (*92b*) decurge cu o viteză de reacţie extraordinar de mare faţă de alte sisteme structural comparabile.



92a *92b* *92c*

viteze relative:	1	6	10^{14}

Se admite că în solvoliză apare ionul de trishomociclopropeniliu, *92c*. Factorii de accelerare observaţi sînt printre cei mai mari factori de accelerare cunoscuţi. Se cunoaşte şi un mare număr de ioni de tip monohomotropiliu[176]. Astfel acetatul *cis-93* suferă hidroliză în acetonă apoasă de $2{,}4 \times 10^2$ ori mai rapid decît acetatul *trans-93*. Alcoolul *cis* corespunzător acetatu-

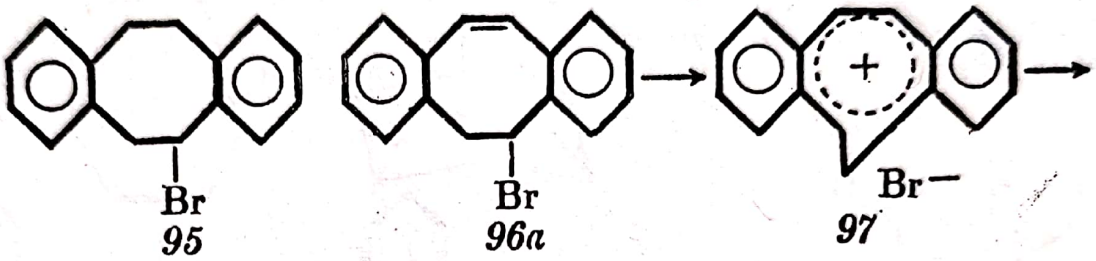


cis-93 *trans-93* *94*

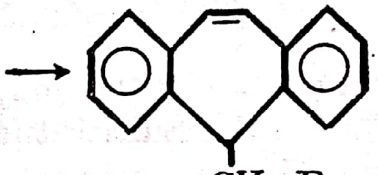
[174] H. TANIDA, T. TSUJI şi T. IRIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 1953 (1967).
[175] M. A. BATTISTE, C. L. DEYRUP, R. E. PINCOCK şi J. HAYWOOD-FARMER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 1954 (1967).
[176] R. F. CHILDS şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6348 (1967).

lui *93* dă cu acid fluorsulfonic în CH_2Cl_2 la —78° sau cu acid sulfuric un ion al cărui spectru RMN este în acord cu structura homotropilică *94*[176].

Un izomer al acestui ion a fost de curînd observat în hidroliza bromurii de dibenzociclooctatrienil, *96a*. Această bromură suferă întoarcere internă la bromura de dibenzocicloheptatriencarbinil, *96b*. În acetonă apoasă bromura *96a* este de cca 10^6 ori mai reactivă decît bromura saturată *95*[177].



95 *96a* *97*



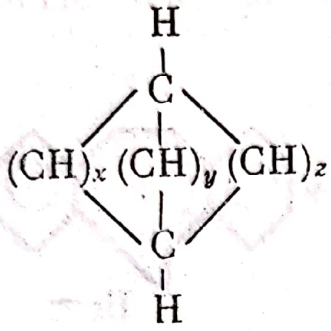
96b

Reactivitatea foarte mare a bromurii *96a* nu poate fi atribuită formării ionului benzilic, deoarece în acest caz bromura *95* ar trebui să fie practic la fel de reactivă ca și bromura *96a*. O interpretare plauzibilă este că se formează ionul de dibenzohomotropiliu, *97*, izomer cu ionul *94*. Această interpretare a fost confirmată prin studiu RMN[178].

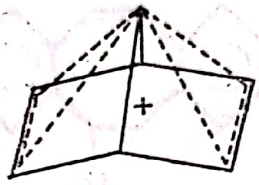
O dezvoltare a teoriei homoaromaticității este teoria bicicloaromaticității[179], conform căreia un sistem polimetinicbiciclic (*99*)

[177] E. CIORĂNESCU, A. BUCUR, F. BADEA, M. RENTZEA și C. D. NENITZESCU, în „Tetrahedron Letters", *1969*, 1867.
[178] G. MATEESCU, C. D. NENITZESCU și G. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6235 (1968).
[179] M. J. GOLDSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6357 (1967).

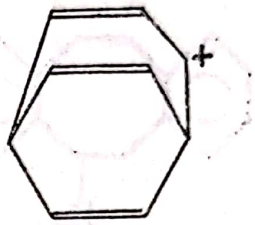
este bicicloaromatic dacă posedă un număr de $4n$ electroni π și antibibicloaromatic dacă posedă un număr de $4n + 2$ electroni π. Cationul de 7-norbornadienil, *100*, este un exemplu de sistem bicicloaromatic iar cationul de biciclo [3.2.2.] nonatrienil, *101*, este un exemplu de sistem antibicicloaromatic:



99



100



101

După cum s-a arătat, derivații de 7-norbornadienil suferă solvolize excepțional de rapid. Substraturile capabile să genereze ionul *101* nu se bucură de o reactivitate deosebită, deși acesta este în același timp alilic și *bis*-homoalilic. Sistemul conține un număr de 6 electroni π și este în consecință antibicicloaromatic[180].

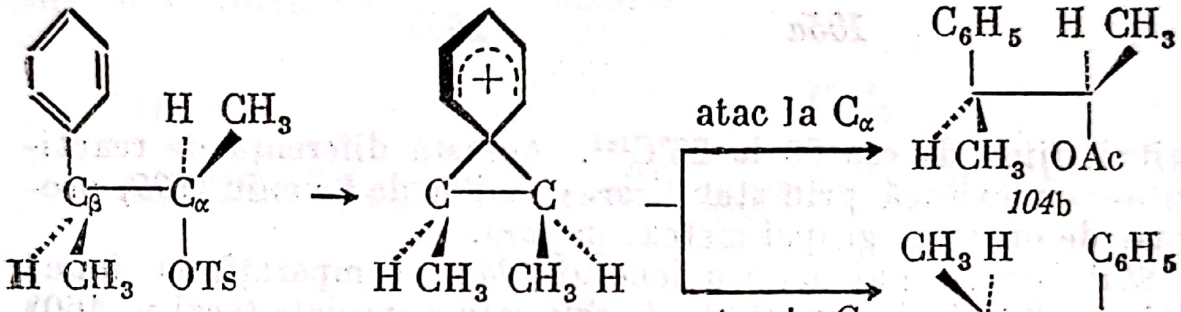
În solvolizele derivaților capabili să formeze sisteme bicicloaromatice (sau antibicicloaromatice), problema care se pune este de a determina dacă intermediarul este stabilizat (sau destabilizat) prin interacțiuni între 2 punți π (caracter homoaromatic) sau trei punți π (caracter bicicloaromatic sau antibicicloaromatic). Se pare că cel puțin în solvolize, stabilizarea intermediarilor prin bicicloaromaticitate (respectiv destabilizare prin antibicicloaromaticitate) nu joacă un rol important față de stabilizarea prin homoaromaticitate[180a].

[180] M. J. GOLDSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6357 (1967).
[180a] J. B. GRUTZNER și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2200 (1972).

4.5.7. Participarea nucleelor aromatice

(ionul de fenoniu)

D.J. Cram[181], studiind acetoliza tosilaților de 3-fenil-2-butil, *102*, constată că reacția este stereospecifică. Acetoliza *treo*-tosilatului dă un *treo*-acetat, în timp ce derivatul *eritro* formează acetatul *eritro*. Dacă tosilații inițiali sînt optic activi, *eritro*-tosilatul își păstrează întreaga activitate optică, fără a suferi inversie de configurație, în timp ce izomerul *treo* suferă racemizare totală. Rezultatele indică participarea nucleului aromatic, ducînd la un ion cu punte, ionul de fenoniu, care în cazul *treo*-derivatului este simetric.

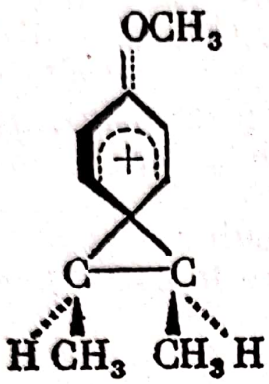


102-treo *103* *104a*

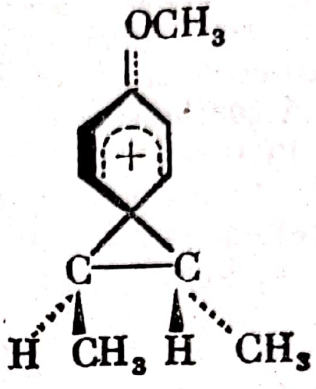
Ionul de fenoniu simetric, *103*, poate suferi atac atît la C_α cît și la C_β ceea ce duce la formarea celor doi antipozi, *104a* și *104b*. În cazul *eritro*-derivatului, ionul de fenoniu format este asimetric. Atacul la C_α sau la C_β duce la formarea aceluiași izomer care are configurația absolută a tosilatului inițial. În sprijinul formării ionului de fenoniu există și argumente cinetice. După cum s-a arătat în capitolul precedent (vezi. p. 144), considerarea efectului inductiv al grupei fenil și a întoarcerii interne în acest sistem duce la concluzia că introducerea în β a unui rest fenil mărește viteza de reacție de cca. 24 ori. Introducerea în

[181] D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *71*, 3863, 3875, 3883 (1949) *ibidem*, *74*, 2129 (1952).

poziţia *para* din nucleul aromatic a unor grupe cu efect $+E$ măreşte viteza de reacţie şi mai mult, raportul de reactivitate între tosilatul *treo* substituit cu grupă metoxi şi tosilatul nesub-



105a



105b

stituit fiind de cca 80 la 25°C[182]. Această diferenţă de reactivitate se explică prin stabilizarea ionilor de fenoniu (*105*) produsă de prezenţa grupei metoxi în *para*.

Stabilitatea mai mare a ionului *105* în comparaţie cu ionul *103* rezultă şi din faptul că efectele saline speciale (vezi p. 160) au putut fi observate în solvoliza arensulfonaţilor de *3-p*-anisil-2-butil, dar nu au putut fi observate în acetoliza tosilatului *102*[183]. La fel de interesantă este diferenţa de reactivitate între izomerii *treo* şi *eritro*. Izomerul *eritro* reacţionează de cca 2 ori mai rapid decît izomerul *treo*[182,183]. Aceasta se explică prin respingerea între grupele metil în ionul de fenoniu *105a*, format din izomerul *treo*, respingere care nu intervine în ionul *105b* provenit din izomerul *eritro*. Asemenea „efecte de eclipsare" vor mai fi întîlnite şi în cadrul altor reacţii.

O discuţie aprinsă a suscitat-o sistemul β-feniletil şi 1-fenil-2-propilic[184]. Acetoliza şi etanoliza acestui sistem arată că fenilul

[182] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK şi G. C. ROBINSON în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 328 (1956). A. H. FAINBERG şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2780 (1956).

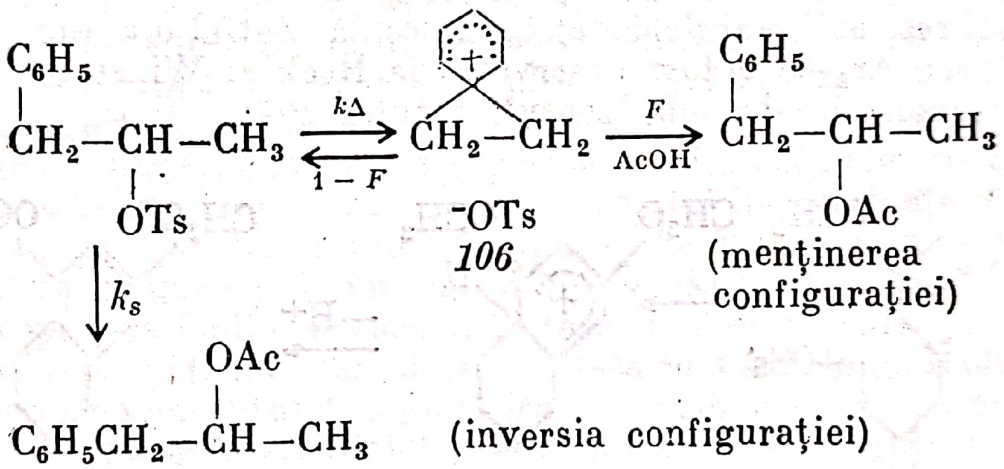
[183] A. H. FAINBERG, G. C. ROBINSON şi S. WINSTEIN în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2777 (1956).

[184a] Vezi de ex. J. L. COKE, F. E. Mc. FARLANE, M. C. MOURNING şi M. G. JONES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1154 (1969) şi literatura citată.

[184b] H. C. BROWN, R. BERNHEIMER, C. J. KIM şi S. E. SHEPPELE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 370 (1967).

din β are un efect de întîrziere, în acord cu valoarea așteptată pe baza corelărilor de tip $\rho^*\sigma^*$ (vezi p. 103).

Cu toate acestea, așa cum a arătat Schleyer[185], inexistența factorilor de accelerare sau observarea unor factori de accelerare prea mici în solvoliza acestor derivați nu este un argument pentru excluderea participării nucleului benzenic în solvolize, dat fiind că acești derivați pot reacționa fie direct cu moleculele dizolvantului, fie prin ionizare la ion de fenoniu. Folosind notațiile lui Winstein[136], prin care constanta de ionizare asistată se notează cu k_Δ, fracția molară a perechii de ioni *106* care suferă solvoliză mai departe cu F, iar constanta de viteză a solvolizei neasistate cu k_s, Schleyer a reușit prin mai multe metode să defalce cele două tipuri de constante, k_Δ și k_s, din constanta de viteză globală, demonstrînd apariția ionului de fenoniu chiar în acele cazuri în care accelerarea nu este decelabilă.



Mai convingător, Nordlander și Deadman[112,187] au arătat că trifluoracetoliza tosilatului de β-feniletil în acid trifluoracetic la 75°C decurge de 3000 de ori mai rapid decît solvoliza tosilatu-

[185] P. Von R. SCHLEYER și C. J. LANCELOT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 4291, 4294, 4296, 4297 (1969); D. J. RABER, J. M. HARRIS și P. Von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 4821, 4829 (1971).

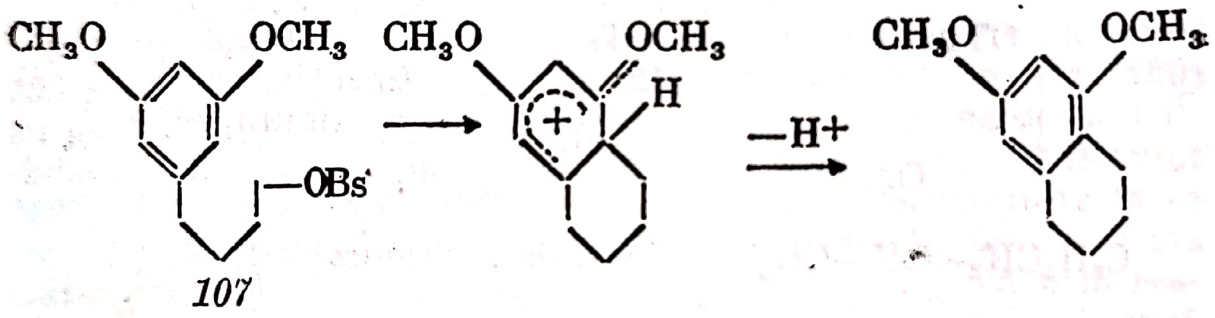
[186a] E. J. JENNY și S. WINSTEIN, în „Helv. Chim. Acta", *41*, 807 (1958); b. A. F. DIAZ, I. LAZDINS și S. WINSTEIN, în „J. Amer Chem. Soc.", *90*, 6546 (1968); c. A. F. DIAZ și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 4300 (1969); d. I. L. REICH, A. F. DIAZ și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2256 (1972).

[187] J. E. NORDLANDER și W. G. DEADMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1590 (1968).

lui de etil. Diaz şi Winstein[186c] au reuşit la rîndul lor, după defalcarea constantelor de viteză, să arate că tosilatul de 1-fenil-2-propil reacţionează de 36800 de ori mai rapid în acid trifluoracetic decît în etanol. Mărimea lui *F* este o măsură a întoarcerii interne şi depinde atît de natura substratului cît şi de dizolvant[186d].

Participarea nucleului aromatic din β, în reacţii de solvoliză, poate fi demonstrată şi prin corelarea vitezelor relative observate cu vitezele calculate pe baza teoriei orbitalilor moleculari[188]. Dacă reacţia este asistată, vitezele relative ar trebui să se coreleze liniar cu ΔE_π care reprezintă diferenţa dintre energia π a hidrocarburii aromatice şi cea corespunzătoare ionului de areniu (ion de fenoniu). În caz că reacţia nu este asistată, natura hidrocarburii aromatice nu ar trebui să influenţeze vitezele de reacţie. Corelările obţinute indică participarea arilului în ionizare. Ionii de fenoniu au putut fi decelaţi şi direct prin tehnica RMN[189].

Este interesant faptul că a putut fi observată chiar participarea unui rest aril mai depărtat în moleculă. Astfel o aşa-numită participare Ar_2—6 a fost observată de Heck şi Winstein[190] în cazul solvolizei *p*-brombenzensulfonatului *107*:



107

Bs = Br—C6H4—SO_2.

Acest gen de participare este perfect echivalent unei alchilări intramoleculare a nucleului aromatic, atît prin natura intermediarului cît şi prin natura produsului de reacţie.

[188] M. D. BENTLEY şi M. J. S. DEWAR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1075 (1968). v. şi B. G. RAMSAY şi N. K. DAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 4227, 4233 (1972).

[189] G. A. OLAH, M. B. COMISAROW, E. NAMANWORTH şi B. RAMSEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5259 (1967); G. A. OLAH, M. B. COMISAROW şi C. J. KIM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1458 (1969).

[190] R. HECK şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 3114 (1957).

5. CARBOCATIONI

Problemele de reactivitate discutate în secţiunile precedente se refereau la etapa determinantă de viteză. Pentru a avea o imagine asupra reactivităţii în etapa determinantă de produşi a unei substituţii nucleofile este necesar să trecem pe scurt în revistă reactivitatea ionilor de carbeniu, intermediarii reactivi ai substituţiei nucleofile unimoleculare. Problemele legate de structura şi reacţiile ionilor de carbeniu sînt tratate într-o monografie largă, în curs de apariţie[191].

5.1. Nomenclatură

Speciile cationice la care sarcina este localizată la un atom de carbon au fost denumite de Baeyer în 1902[192] *ioni de carboniu*, denumire care a ridicat imediat obiecţii[193]. Desigur că terminaţia *oniu* nu este fericit aleasă, dat fiind că o asemenea terminaţie ar sugera o stare de covalenţă superioară celei normale, în acelaşi sens ca în ionul de *amoniu*. În ciuda acestei inadvertenţe, termenul s-a păstrat prin faptul că pînă nu de mult nu s-a cunoscut decît un singur tip de ioni de carboniu, aşa numiţii ioni clasici. Descoperirea ionilor neclasici, în care cifra de coordinaţie a carbonului poate fi mai mare decît trei (aşa cum este în ionii clasici), impune în momentul de faţă găsirea unor denumiri mai potrivite. După propunerea lui Olah[194], termenul generic a tuturor cationilor în care sarcina pozitivă este în întregime sau în parte la atomul de carbon ar trebui să fie termenul de *carbocation*, în acelaşi sens în care termenul de *carbanion* este acceptat de regulile IUPAC[195]. Pentru ionii carbonului, aşa numiţi clasici, Olah propune denumirea de *ioni de carbeniu*, prin faptul că aceşti ioni pot fi consideraţi că derivă de la carbene prin protonare:

$$R_2C: + H^+ \longrightarrow R_2HC^+$$

[191] G. A. OLAH şi P. Von R. SCHLEYER ED., *Carbonium Ions*, Interscience Publishers, New York, a). vol. I, 1968, b). vol. II, 1971; vol. III şi IV în curs de apariţie.
[192] A. Von E. BAEYER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *35*, 1189 (1902).
[193] M. GOMBERG, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *35*, 2397 (1902).
[194] G. A. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 808 (1972).
[195] Regula C—83—IUPAC, în „Pure Appl. Chem.", *11*, 63 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

Un termen alternativ ar fi acela de *ioni de alcheniu*, deoarece, cu excepția ionului CH_3^+ și a unor derivați ai acestuia, toți ceilalți ioni clasici pot deriva de la alchene prin protonare:

$$R_2C = CR_2 + H^+ \longrightarrow R_2\overset{+}{C} - CHR_2$$

Exemplele de mai sus se referă la atomi de carbon având o hibridizare sp^2. Se cunosc și exemple de carbocationi în care hibridizarea la atomul central este *sp*, de ex. în cationii vinilici. Aceștia pot fi considerați că derivă de la alchine prin protonare, denumirea logică a acestora fiind astfel de *ioni de alchiniu*:

$$R - C \equiv C - R + H^+ \longrightarrow R - CH = \overset{+}{C} - R$$

Așa cum la compușii neutri (de ex. molecula benzenului) multiplicitatea legăturii nu poate fi exprimată printr-un ordin întreg de mărime, nici în cazul carbocationilor aceasta nu este întotdeauna posibil. Astfel, ionii de *aleniu* sînt mezomeri cu *ionii de alchinilcarbeniu*:

$$R-\overset{+}{C} = C = CR_2 \longleftrightarrow RC \equiv C-\overset{+}{C}R_2$$

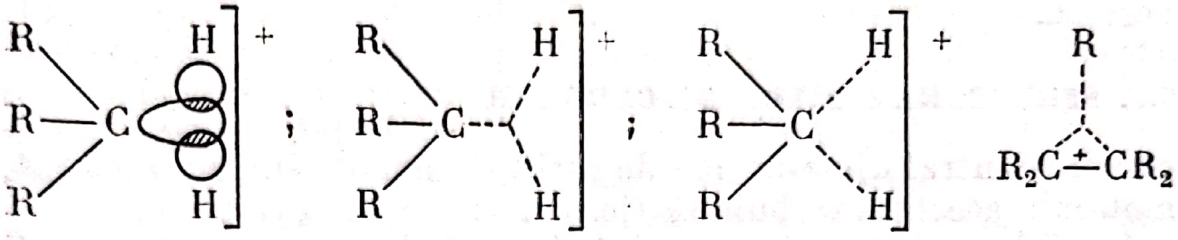
sau ionii de *oxocarbeniu* sînt mezomeri cu ionii de *oxoniu*:

$$RC \equiv \ddot{O}^+ \longleftrightarrow R\overset{+}{C} = \ddot{O}:$$

O specie de carbocationi complet diferită de prima specie o constituie ionii în care cifra de coordinație la atomul central este mai mare de trei. Olah[194] distinge două cazuri: una corespunzătoare *ionului de metoniu* CH_5^+, în care atomul de carbon este pentacovalent, și una corespunzătoare stării de tranziție dintr-o transpoziție Wagner (*109*) în care atomii de carbon sînt tetracovalenți. Pentru ambele tipuri se propune denumirea de *ioni de carboniu*.

Pentru ionii pentacovalenți se pot folosi mai multe formulări. Structura acestora fiind cea redată în formula *108a*, Olah preferă formularea *108b*. În ciuda unor confuzii pe care această formulare

ar putea-o crea, formularea insistă asupra faptului că legătura este de doi electroni repartizați între trei centre.

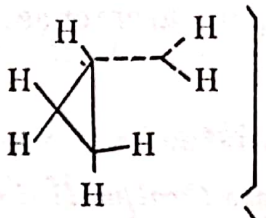
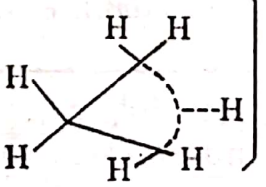
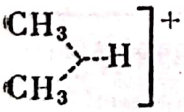
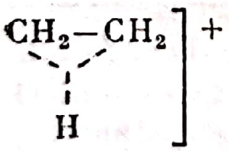
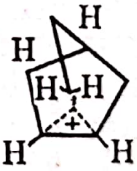
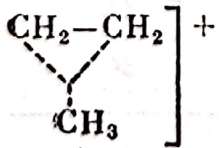
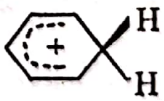
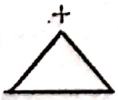


108a *108b* *108c* *109*

Cîteva denumiri sugerate de Olah[194] pentru carbocationii mai des întîlniți sînt arătate în tabelul IV.6:

TABELUL IV. 6

Denumirile unor carbocationi uzuali.

Structură	Denumire	Structură	Denumire
CH_3^+	ion de meteniu		ion de H-ciclopropeniu
CH_4^+	ion de metaniu		
CH_5^+	ion de metoniu		
$CH_3CH_2^+$	ion de eteniu		
$CH_3\overset{+}{C}HCH_3$	ion de 2-propeniu		ion de C-cicloproponiu
	ion de C-etoniu		
$CH_3CH_4^+$	ion de H-etoniu		
	ion de C-etenoniu		ion de 6-norbornoniu
	ion de C-etenmetoniu		ion de benzeniu
	ion de ciclopropeniu		ion de spirociclopropilbenzeniu

În cele ce vor urma se vor utiliza denumirile în uz curent în momentul de faţă şi numai în caz de ambiguitate se va recurge la acestea.

5.2. STRUCTURA IONILOR DE CARBENIU

Atomul central dintr-un ion de carbeniu avînd o hibridizare sp^2, molecula acestuia trebuie să fie plană.

Ionii de carbeniu simpli, pînă de curînd, nu au fost accesibili unor măsurători fizice exacte. Metoda impactului de electroni, cunoscută mai de multă vreme[196], a permis totuşi stabilirea experimentală a energiilor de stabilizare a radicalilor şi ionilor simpli. Valorile mari obţinute pentru ionul etil, isopropil şi *t*-butil în comparaţie cu radicalii respectivi apar la prima vedere derutante. Muller şi Mulliken[197], folosind metoda LCAO-MO, au arătat că aceste valori mari se pot explica dacă se admite structura plană a ionilor, în care hiperconjugarea stabilizează molecula. Metoda impactului de electroni a permis să se stabilească căldurile de formare ale unor ioni de carbeniu (tabelul IV.7) care dau, de asemenea, indicaţii asupra stabilităţii acestora.

TABELUL IV. 7

Energii de stabilizare (kcal/mol) şi energii de formare (kcal/mol) pentru ionii de carbeniu simpli, determinate experimental prin metoda impactului de electroni[196].

Ion	Energie de stabilizare kcal/mol		Călduri de formare kcal/mol	Energie de stabilizare a radicalului corespunzător
	Obs.	Calculată[197]		
CH_3^+	0	0	262	0
$CH_3CH_2^+$	36	41	224	5
$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$	66	66	190	11
$(CH_3)_3C^+$	84	83	166	16
$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$	58	64	220	24

[196] F. H. FIELD şi J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York, 1957.

[197] N. MULLER şi R. S. MULLIKEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 3489 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

Actualmente, este posibilă observarea directă a carbocationilor prin metodele fizice curente, în urma constatării că aceştia pot fi generaţi în soluţii de acid fluorsulfonic conţinînd pentafluorură de stibiu (FSO_3H-SbF_5[198]); la temperaturi joase (—78°) carbocationii sînt stabili, păstrîndu-şi constant numărul de atomi de carbon din moleculă. Astfel studiul soluţiilor conţinînd ionul de izopropil, *t*-butil şi *t*-pentil prin metode spectroscopice (infraroşu, ultraviolet şi rezonanţă magnetică nucleară) a confirmat planaritatea acestor ioni[198]. Metoda poate fi aplicată nu numai în studiul ionilor simpli, dar şi în studiul ionilor de carboniu neclasici[88,89,124,135,137,175,199,200].

Planaritatea ionilor de carbeniu rezultă, după cum s-a arătat, şi din studii de solvoliză (vezi SN1).

5.3. OBŢINEREA CARBOCATIONILOR

Se cunosc mai multe reacţii de formare a carbocationilor.

a. *Reacţii de disociere*

Formarea carbocationilor prin disociere constituie prima etapă a substituţiei nucleofile unimoleculare:

$$R—X \rightleftharpoons R^+ + X^- \qquad (13)$$

În cazul carbocationilor stabili, echilibrul (13) se poate stabili la simpla dizolvare a compusului R—X într-un dizolvant polar. Astfel Gomberg[201] a arătat că în timp ce soluţiile trifenilclormetanului în benzen, tetraclorură de carbon etc. sînt incolore, indicînd că echilibrul (13) este complet deplasat spre stînga, soluţiile acestui derivat în SO_2 sînt colorate în galben, ceea ce arată prezenţa ionului de trifenilmetil $(C_6H_5)_3C^+$. În nitrometan, con-

[198] G. A. OLAH, E. B. BAKER, J. C. EVANS, W. S. TOLGYESI, J. S. Mc. INTYRE şi I.J. BASTIEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1360 (1964).

[199] C.U. PITTMAN Jr. şi G.A. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2998 (1965).

[200] N. C. DENO, J. S. LIU, J. O. TURNER, D.N. LINCOLN şi R.E. FRUIT Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 3000 (1965).

[201] M. GOMBERG, în „Chem. Ber.", *35*, 2397 (1902).

centrația acestei specii ionice indiferent de gradul diluției, este de 0,032%[202].

În dizolvanți nepolari, ionizarea de tip (13) poate avea loc prin folosirea catalizatorilor de tip Lewis, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $HgCl_2$. etc. O tehnică modernă care permite generarea ionilor de carbeniu simpli constă în tratarea derivaților fluorurați cu SbF_5 (vezi p. 243). Metoda aceasta poate fi aplicată generării atît a ionilor de carbeniu stabili, cît și a celor reactivi.

b. *Tratarea alcoolilor cu acizi tari*

Metoda tratării alcoolilor cu acizi tari de tipul acidului sulfuric permite generarea ionilor de carbeniu stabili de tipul ionului de trifenilmetil[181,203]. Echilibrul

$$Ar_3COH + 2\,SO_4H_2 \rightleftharpoons Ar_3C^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^- \qquad (14)$$

trebuie să depindă de funcția H_0 a mediului (vezi p. 86). Metoda aceasta nu poate fi aplicată generării ionilor de carbeniu simpli, deoarece aceștia suferă în acid sulfuric transformări profunde. Astfel Deno și col.[204] au demonstrat că la tratarea alcoolului *t*-butilic cu acid sulfuric concentrat se formează un amestec de 50% alcani (în special C_4—C_{18}) și 50% cationi ciclopentenilici, din care specia cea mai stabilă este ionul *110*:

110

Amestecul de acid fluorsulfonic și pentafluorură de stibiu permite formarea ionilor de carboniu simpli din alcoolii corespunză-

[202] A. BENTLEY și A. G. EVANS citat după E. GELLES, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", 1954 (2918).
[203] L. P. HAMMETT și A. J. DEYRUP, în „J. Amer. Chem. Soc.", *55*, 1900 (1933).
[204] N. C. DENO, D.B. BOYD, J.D. HODGE, C. U. PITTMAN Jr., și J. O. TURNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1745 (1964).

tori[199,200,205]. Acidul fluorsulfonic este unul dintre acizii puri cei mai tari cunoscuți ($H_0 = -12{,}6$ în comparație cu $H_0 = -11$ pentru H_2SO_4)[205]; pe de altă parte, pentafluorura de stibiu prin solvatarea specifică a ionilor de carbeniu asigură integritatea acestora[198].

c. *Protonarea alchenelor*

Tratarea alchenelor cu acizi tari duce la formare de ioni de alcheniu. Reacția este reversibilă și poate fi însoțită de numeroase alte reacții secundare:

$$>C=C< + AH \rightleftarrows > \overset{+}{C}-CH< + A^-.$$

Reacțiile secundare pot fi împiedicate dacă drept agent de protonare se folosește FSO_3H-SbF_5.

d. *Reacții de dezaminare*

Dezaminarea aminelor primare alifatice cu acid azotos duce la formarea de ioni de carbeniu. Intermediar apar ioni de diazoniu foarte instabili:

$$R-NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R-\overset{+}{N}_2 \longrightarrow R^+ + N_2.$$

Metoda dezaminării poate fi aplicată în numeroase variante. Se admite, fără a exista dovezi certe, că ionii de carbeniu astfel rezultați sînt ioni de carbeniu foarte reactivi (*hot ions*, vezi de ex. Corey și col. [145]).

e. *Reacții de transfer de ion hidrură*

O reacție importantă prin care pot fi obținuți ionii de carbeniu stabili este reacția de transfer de ion de hidrură: $R^+ + R'-H \rightleftarrows R-H + R'^+$. Un același tip de reacție intervine probabil și la tratarea hidrocarburilor cu amestec de FSO_3H-SbF_5.

[205] G. A. OLAH, M. B. COMISAROW, C. A. CUPAS și C. V. PITTMAN Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2997 (1967).

Stabilitatea unui ion de carbeniu poate fi apreciată din valoarea pK_{R+} care reprezintă logaritmul cu semn schimbat al constantei de echilibru, pentru reacţia de mai jos:

$$R^+ + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} ROH + H^+.$$

În tabelul IV.8 sînt date cîteva valori ale acestei constante Valorile pK_{R+} se pot măsura direct, spectral, sau pot fi apreciate din echilibrul (15):

$$R^+ + R' - H \rightleftharpoons R-H + R'^+. \qquad (15)$$

Valorile pK_{R+} ar trebui să se coreleze liniar cu diferenţele de energie π între un model al carbinolului şi acela al cationului. Asemenea corelări au fost stabilite[206]; devierile observate au fost interpretate ca fiind rezultatul împiedicării conjugării datorită neplanarităţii moleculei.

După Neniţescu[207] carbocationii se pot împărţi în şapte mari clase, şi anume:

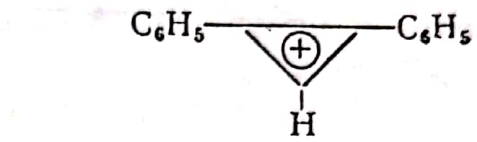
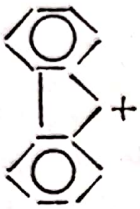
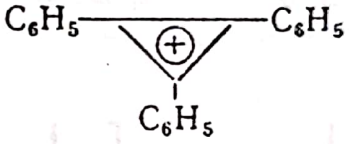
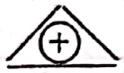
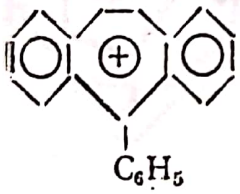
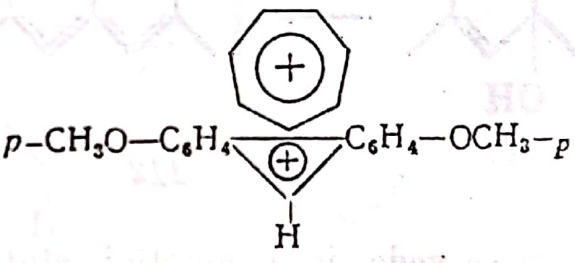
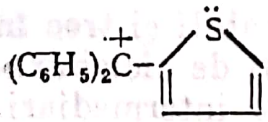
a. *Ioni de triarilcarbeniu.* Datorită stabilităţii ionilor de triarilcarbeniu aceştia au fost primii ioni de carbeniu descoperiţi şi studiaţi sistematic. Stabilitatea lor se datoreşte posibilităţilor de delocalizare a sarcinii în nucleele aromatice, delocalizare care este maximă în coloranţii de tip trifenilmetanic. Examinarea valorilor pK_{R+} din tabelul IV.6 arată însă că astăzi se cunosc şi alte tipuri de ioni de carbeniu la fel de stabili ca şi aceştia.

[206] a) V. GOLD, în „J. Chem. Soc.", 1956, 3944; b) R. G. TURNBO, D. L. SULLIVAM şi R. PETTIT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5630 (1964).

[207] C. D. NENITZESCU, în *Carbonium Ions*[191a] p. 1.

TABELUL IV. 8

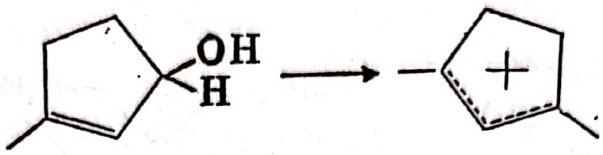
Valori pK_{R^+} (în apă) ale unor carbocationi stabili

Carbocation	pK_{R^+}	Carbocation	pK_{R^+}
CH_3^+	cca −44[a]		0,32[a, b]
$C_6H_5-CH_2^+$	−22[a]		
	−14,0[b]		+1,7[d]
$(C_6H_5)_2CH^+$	−13,3[b]		+2,8[e] / +3,1[d]
	−7,4[c]		
$(C_6H_5)_3C^+$	−6,6[b]		
	−5,7[d]		4,7[d] / +6,42[f]
	−5,0[b]		+8,7[b]
	−3,7[d]	$[p\,(CH_3)_2NC_6H_4]_3C^+$	+9,36[a]

a) După DENO și col. [169].
b) După R. PETTIT și col. [206b].
c) R. BRESLOW și J. T. GROVES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 984 (1970).
d) După G. BERTI, în „J. Org. Chem.", *22*, 230 (1957).
e) După R. BRESLOW, H. CHANG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2367 (1961).
f) R. BRESLOW, J. LOCKHART, H. W. CHANG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2375 (1961).

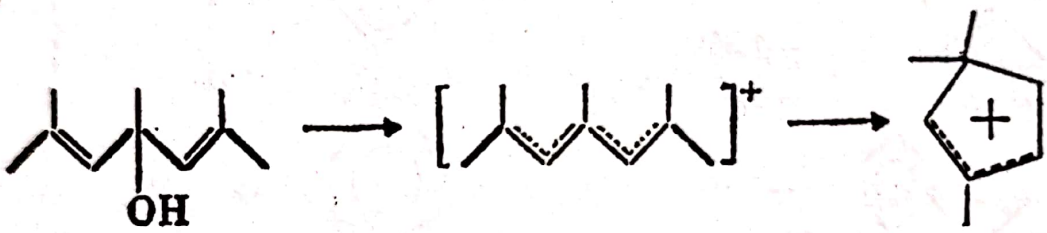
b. *Ioni de alchilcarbeniu.* Sînt mai puțin stabili și nu pot fi observați direct decît în soluții de SbF_5 la temperaturi joase. Stabilizarea ionilor de alchilcarbeniu pare a fi datorată efectelor de hiperconjugare[197].

c. *Ioni de enilcarbeniu.* Ionii de enilcarbeniu au fost studiați în ultimii ani de către Deno și col.[204,208] prin generarea acestor ioni din alcooli sau alchene în mediu de acid sulfuric. Cei mai stabili ioni în aceste condiții par a fi ionii ciclopentenilici, *111*[208]:



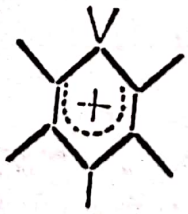
111

d. *Ioni de dienilcarbeniu.* Ionii de dienilcarbeniu, *112*, pot fi generați printr-o tehnică asemănătoare.



112

După cum se vede, ionii aciclici sînt puțin stabili și trec în ionii de enilcarbeniu ciclici, mai stabili. Cationii de ciclohexadienilcarbeniu, *113*, sînt însă stabili; aceștia sînt intermediarii substituției electrofile aromatice și vor fi discutați acolo (vezi Cap. VI).



113

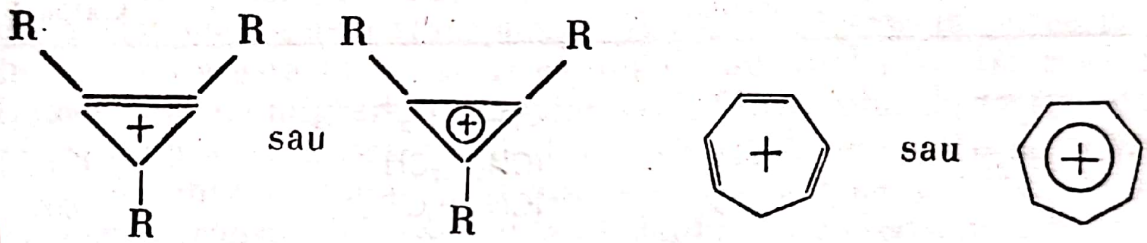
[208] N. C. DENO și C. U. PITTMAN Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1744 (1964); N. C. DENO și C. U. PITTMAN Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1871 (1964); N. C. DENO și R. R. LASTOMIRSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4058 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

e. *Ioni de di- şi monoarilcarbeniu.* Ionii de di- şi monoarilcarbeniu sînt mai puţin stabili decît ionii triarilcarbeniu corespunzători (vezi tabelul IV.8). Aceşti ioni pot fi astăzi direct observaţi prin tehnica RMN (vezi de ex. Olah şi col.[189].).

f. *Ionii de carboniu neclasici.* Întrepătrunderea orbitalului vacant dintr-un ion de carbeniu obişnuit cu un orbital p, π sau chiar σ mai depărtat poate produce o stabilizare a ionului. Acest gen de stabilizare a fost pe larg tratat în secţiunea precedentă. Ionii de carboniu neclasici, admişi iniţial pentru explicarea datelor cinetice, sînt astăzi direct observabili.

g. *Ioni de carbeniu stabilizaţi prin conjugare aromatică.* E. Hückel[209], extinzînd teoria orbitalilor moleculari la sisteme aromatice, a ajuns la concluzia că pot fi aromatice acele sisteme plane, conjugate continuu, care conţin un număr de $(4n + 2)$ electroni π. Această regulă a permis precizarea apariţiei caracterului aromatic la specii ionice de tipul *114* şi *115*.



114

115

Primul ion de ciclopropeniliu (*114*, $R=C_6H_5^-$) a fost obţinut de Breslow şi Ynan[210a]. Se cunoaşte astăzi şi cel mai simplu reprezentant al acestor ioni ($R=H$)[210b,c]. Stabilitatea ionului de ciclopropeniliu este destul de apropiată de cea a ionilor de triarilcarbeniu.

Ionul de tropiliu, *115*, a fost obţinut iniţial de Doering şi Knox[211] şi este mult mai stabil decît ionul de trifenilmetil (vezi

[209] E. HÜCKEL, în „Z. Elektrochem" *43*, 752 (1937).

[210a] R. BRESLOW şi C. YNAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 5991 (1958). b. R. BRESLOW., J. T. GROVES şi G. RYAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5048 (1967); R. BRESLOW şi J. T. GROVES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 984 (1970). c. D. G. FARNUM, G. METHA şi R. G. SILBERMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5048 (1967).

[211] W. von E. DOERING şi L. H. KNOX, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 3203 (1954).

tabelul IV.8). Ionii de carboniu bicicloaromatici (vezi secțiunea IV.4.5.6) se situează, din punctul de vedere al stabilității, între ionii neclasici și ionii cu caracter aromatic.

h. *Ioni de carbeniu stabilizați prin heteroatomi.* Heteroatomii, conținînd electroni neparticipanți (halogen, oxigen, azot), pot stabiliza ionii de carbeniu. Metoda impactului de electroni[212] a permis calcularea căldurilor de formare a unor ioni substituiți cu heteroatomi (tabelul IV.9).

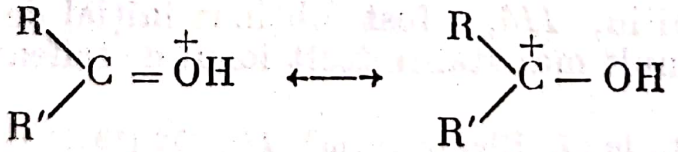
Compararea acestor valori cu datele din tabelul IV.7 arată stabilizarea excepțional de mare produsă de un atom de oxigen vecin; atomul de fluor este cel mai eficace dintre atomii de halogen în stabilizarea sarcinii pozitive.

TABELUL IV. 7

Energiile de formare a ionilor de carbeniu substituiți cu heteroatomi[212].

Ioni	ΔH_f kcal/mol	Ioni	ΔH_f kcal/mol
CH_2F^+	197	$CH_3OCH_2^+$	167
CHF_2^+	144	$(CH_3O)_2CH^+$	101
CF_3^+	106	$(CH_3O)_3C^+$	66
CH_2Cl^+	226	$(CH_3O)\overset{+}{C}H—CH_3$	146
CH_2Br^+	217	$(CH_3O)_2\overset{+}{C}—CH_3$	131
CH_2I^+	221		

Un tip aparte de ioni de carboniu stabilizați prin heteroatom sînt derivații carbonilici și speciile lor protonate:



După cum s-a arătat (vezi p. 146), derivații carbonilici sînt adesea folosiți drept model de ioni de carbeniu stabilizați intern.

[212] R. H. MARTIN, F. W. LAMPE și R. W. TAFT, în „J. Amer Chem. Soc.", *88*, 1353 (1966).

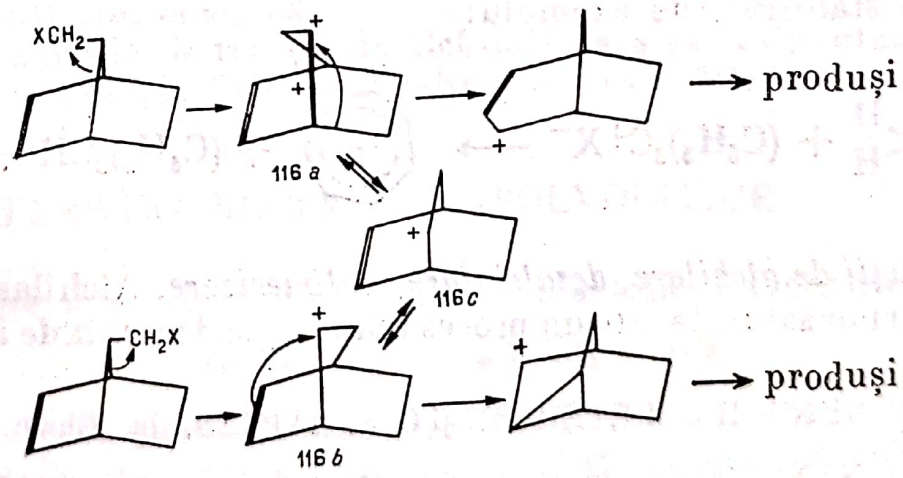
Ionii de carbeniu sînt specii foarte reactive care au tendința de a trece rapid în specii mai stabile. În cele ce urmează se va face o prezentare sumară a principalelor reacții ale ionilor de carbeniu.

a. *Reacții de rearanjare.* Reacțiile de rearanjare transformă un ion de carbeniu R^+ în alt ion de carbeniu R'^+ mai stabil:

$$R^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} R'^+. \qquad (16)$$

Poziția echilibrului (16) poate fi apreciată din date termodinamice (de ex. din valoarea pK_{R^+}). Rearanjarea poate avea loc prin migrări 1,2 de ion hidrură sau migrări 1,2 de grupe alchil (transpoziție Wagner—Meerwein). Aceste reacții stau la baza proceselor de izomerizare cu clorură de aluminiu (vezi cap. VI); de asemenea ele pot surveni și în cursul solvolizelor unimoleculare.

Se cunosc exemple în care în ionul format inițial pot avea loc două sau mai multe transpoziții Wagner—Meerwein succesive, înainte ca acesta să poată fi captat de un nucleofil din mediu. Cum viteza de migrare a grupelor vecine centrului de reacție depinde nu numai de natura acestor grupe, ci și de poziția acestora față de centrul cationic, există posibilitatea ca produșii unor asemenea transpoziții succesive să depindă de stereochimia substratului inițial, fiind în consecință specifice. Această specificitate este denumită *efect de memorie*[213].



[213] J. A. BENSON și col., în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 5550, 5567, 5581, 5594, 5601 (1969).

În una din explicațiile care se dau efectelor de memorie[213] se admite că ionii de carbeniu rezultați inițial (de ex. *116a* și *116b*) nu au o structură simetrică (*116c*), ci o structură răsucită *(twisted)*. Bariera de energie între cei doi ioni twistați fiind suficient de mare, aceștia pot suferi transformări specifice, rapide, înainte de a se echilibra prin ionul simetric.

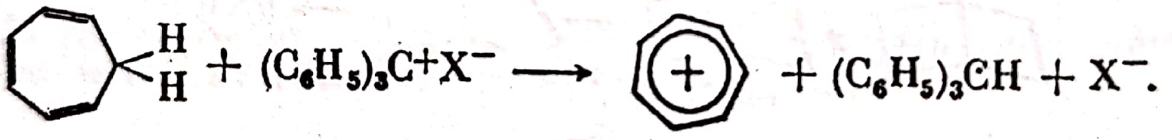
b. *Reacții cu reactanți nucleofili.* Ionii de carbeniu reacționează cu reactanți nucleofili în etapa determinantă de produși ai unei substituții nucleofile unimoleculare. Aceste reacții sînt, în general, mai lente decît reacțiile de rearanjare, factorul entropic fiind defavorabil.

c. *Reacții reversibile de eliminare de proton.* Eliminarea reversibilă a unui proton dintr-un ion de carbeniu are loc în cursul eliminării E1 (cap. VIII).

d. *Reacții de extragere de ioni de hidrură*[214,215]. Reacțiile de extragere de ion de hidrură pot fi reprezentate prin echilibrul:

$$R^+ + R' - H \overset{K}{\rightleftharpoons} RH + R'^+. \qquad (17)$$

Poziția echilibrului (17) va depinde de stabilitatea ionilor R^+ și R'^+. Reacția stă la baza proceselor de izomerizare a hidrocarburilor și poate avea aplicații practice în generarea ionilor de carbeniu stabili[216], de exemplu:

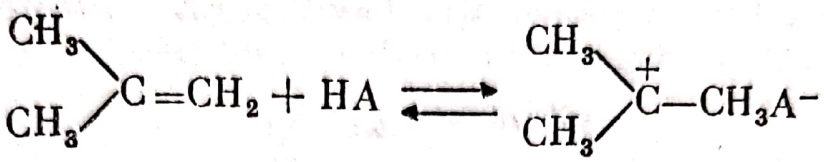


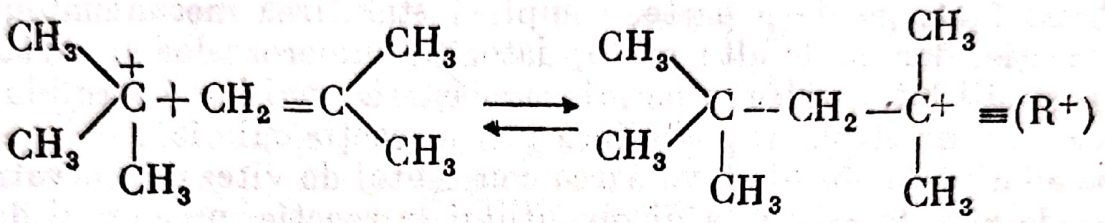
e. *Reacții de alchilare, dezalchilare, polimerizare.* Alchilarea hidrocarburilor saturate este un proces tehnologic deosebit de impor-

[214] N. C. DENO, H. J. PETERSON și G. S. SAINES, în „Chem. Rev.", *61*, 7 (1961).
[215] C. D. NENITZESCU în G. A. OLAH și P. von R. SCHLEYER, edit. *Carbonium Ions*, vol. 2, Interscience Publishers, 1971.
[216] H. J. DAUBEN Jr., F. A. GADECKI, K. M. HARMAN și D. L. PEARSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 4557 (1957).

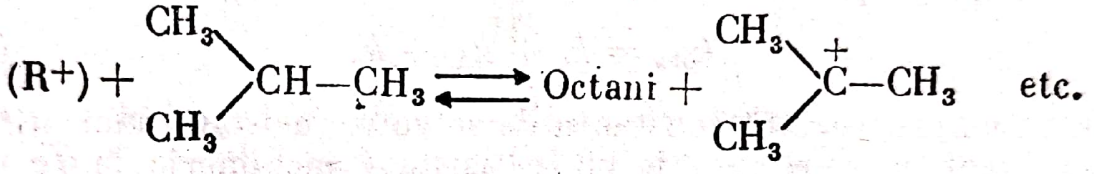
Scanned with OKEN Scanner

tant în industria petrolului[217]. Reacţiile principale care au loc în acest proces sînt reacţii de extragere de ion hidrură, reacţii de eliminare şi adiţie de proton şi reacţii de alchilare. Alchilarea izobutanului cu izobutenă este un exemplu de asemenea reacţie:





117



Reacţiile de dezalchilare sînt inversul reacţiilor de alchilare. Ele se produc astfel încît să rezulte de preferinţă un ion de carbeniu terţiar. Ionul de carbeniu *117* poate suferi rearanjări sau o nouă reacţie cu o olefină (polimerizare).

Reacţiile fiind reversibile şi putînd concura cu reacţiile de rearanjare şi de eliminare de proton, tabloul complet al procesului este mult mai complex.

Un exemplu de reacţie de alchilare care va fi discutat mai pe larg este reacţia Friedel—Crafts (vezi cap. VI).

6. DEPLASĂRI NUCLEOFILE SOLVOLITICE

Dintre deplasările nucleofile, deplasările solvolitice:

$$R{-}X + SH \longrightarrow R{-}S + HX$$

ocupă un rol aparte. Aceste deplasări pot avea loc în cei mai feluriţi dizolvanţi, pornind de la dizolvanţi puternic nucleofili (de

[217] L. SCHMERLING, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, vol. 3, Reinhold Publ. Coorp., New York, p. 363.

ex. amine) și terminînd cu dizolvanții puternic acizi (de ex. FSO_3H). Anumite reacții înrudite cu solvolizele se pot produce chiar în dizolvanți inerți, nenucleofili și neacizi. O caracteristică comună a acestor reacții este aceea că, indiferent de mecanismul prin care are loc reacția, ecuația de viteză este în toate cazurile aceeași:

$$\text{viteză} = k_{obs}[RX] \tag{18}$$

Acest fapt, pe de o parte, complică stabilirea mecanismului de reacție, dar pe de altă parte, datorită numeroaselor și variatelor studii întreprinse, a permis cunoașterea mai bună a rolului pe care un dizolvant îl poate juca într-o reacție chimică.

Se admite de obicei că valoarea constantei de viteză observate depinde atît de asistența dizolvantului în reacție, precum și de asistența grupelor vecine:

$$k_{obs} = k_s + k_\Delta + k_c \tag{19}$$

în care k_s reprezintă constanta de solvoliză asistată nucleofil de dizolvant, k_Δ constanta de viteză asistată anchimeric de o grupă vecină Z, k_c constanta de viteză a ionizării unimoleculare neasistată nucleofil de dizolvant și neasistată anchimeric de grupele vecine. Desigur, în dizolvanți acizi, k_c reprezintă constanta de viteză a ionizării unimoleculare asistată electrofil de dizolvant.

Scopul acestei secțiuni este de a vedea, pe baza celor deja discutate, ponderea pe care cele trei constante de viteză de mai sus o au în constanta observată. Este probabil ca într-o anumită gamă de dizolvanți, una dintre aceste constante să întreacă cu mult în valoare celelalte două constante și, prin aceasta, pentru majoritatea derivaților RX studiați, în acești dizolvanți, substituția nucleofilă să fie descrisă printr-un mecanism unic.

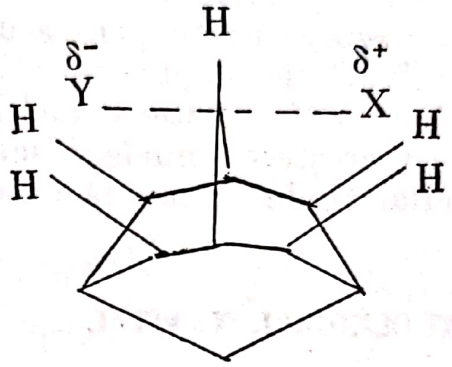
6.1. DIZOLVANȚI PUTERNIC NUCLEOFILI ȘI SLAB ACIZI

În această categorie de dizolvanți fac parte dizolvanții aminici (puternic nucleofili) și dizolvanți hidroxilici, nucleofili moderați (acizii carboxilici nu sînt incluși).

Este astăzi unanim acceptat că în acești dizolvanți ponderea lui k_s din relația (19) este semnificativă. Se admite că dizolvantul nucleofil interacționează cu lobul orbitalului p în curs de dezvoltare, de la C_α (interacțiune de tip SN2). Pentru aprecierea ponderii

Scanned with OKEN Scanner

lui k_s în k_{obs} este necesară găsirea unui substrat de referință în care interacțiunea amintită să nu fie posibilă din motive sterice și care să nu prezinte asistență anchimerică. După propunerea lui Schleyer și colaboratorii[218] un asemenea substrat de referință îl constituie sistemul de 2-adamantil. Într-adevăr, în starea de tranziție a unei deplasări bimoleculare în acest sistem, *118*, cei patru



118

atomi de hidrogen axiali împiedică atît reactantul Y: cît și grupa X. Pe de altă parte, modificarea geometriei acestui sistem este asociată cu tensiuni atît de mari încît face improbabilă posibilitatea unei asistențe anchimerice.

În acord cu această prevedere, bromura și tosilatul de 2-adamantil suferă solvolize care prezintă toate caracteristicile unor solvolize unimoleculare. Trebuie amintit faptul că în bromura de 2-adamantil, grupa deplasabilă este o grupă propice unei substituții bimoleculare. Observația este în acord cu faptul că starea de tranziție a unei ionizări unimoleculare este steric descongestionată în raport cu starea inițială (v. pag. 209). Compararea vitezelor de acetoliză a derivaților de izopropil cu a derivaților de 2-adamantil a dus la concluzia că solvoliza derivaților secundari, neîmpiedicați steric, este substanțial asistată nucleofil de dizolvanții hidroxilici. În acizi carboxilici această asistență are o pondere mult mai mică.

Solvolizele derivaților capabili de a prezenta asistență anchimerică trebuie de asemenea reamintită. În alcooli, reacția asistată concură apreciabil cu solvoliza asistată de dizolvant. Se cunosc metode de defalcare a celor două reacții (v. pag. 263).

[218] J. L. FRY, C. J. LANCELOT, L. K. LAM, J. M. HARRIS, R. C. BINGHAM, D. J. RABER, R. E. HALL și P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 2538, 2540, 2542 (1970).

Solvolizele în derivaţi aminici sînt mai puţin studiate. Există însă indicaţii că aceste reacţii sînt bimoleculare (v. pag. 166). La derivaţii terţiari, la care centrul de reacţie este mai ecranat, reacţia bimoleculară ia forma unei reacţii de eliminare (v. Cap. VIII).

În concluzie, în aceste tipuri de dizolvanţi, substituţia nucleofilă este cel mai bine reprezentată prin ecuaţia (19) în care k_s are o pondere mare. Solvolizele adoptă toate tipurile de mecanisme discutate (SN1, SN2, reacţii asistate anchimeric etc.); există indicaţii că odată cu creşterea nucleofilicităţii dizolvantului, mecanismul bimolecular tinde să devină unicul mecanism observabil.

6.2. DIZOLVANŢI NENUCLEOFILI, NEACIZI.

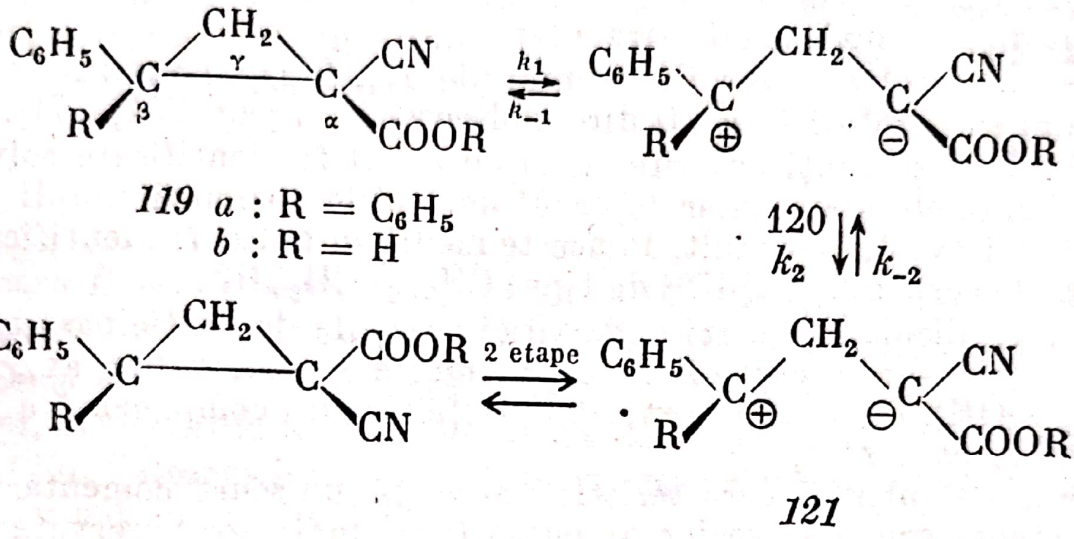
Din această clasă de dizolvanţi fac parte dizolvanţii aprotici nepolari şi polari. În dizolvanţi aprotici dipolari (v. pag. 151) singurul mecanism decelabil este mecanismul bimolecular cu un reactant nucleofil Y:. În ciuda asemănării dintre substituţia SN2 şi substituţia nucleofilă asistată de grupele vecine (constantă de viteză k_Δ), nu s-a putut identifica o reacţie de participare în aceşti dizolvanţi. Astfel, tosilatul *70*, încălzit vreme îndelungată în DMF, în prezenţa sau absenţa unui nucleofil, nu suferă o modificare a scheletului, aşa cum arată măsurătorile spectrofotometrice[219].

Racemizarea heterolitică a derivaţilor ciclopropanici, *119*, decurge într-o gamă largă de dizolvanţi[220] (v. şi pag. 174) printre care şi dizolvanţi aprotici nepolari (benzen) sau aprotici dipolari (DMF). S-a demonstrat, folosindu-se stabilirea unei relaţii izocinetice[221] (v. pag. 95) că mecanismul este comun în toţi dizolvanţii studiaţi. În interpretarea racemizării acestor derivaţi[221] s-a admis că iniţial rezultă zwitterionul asimetric *120*, care pentru a se racemiza trebuie să sufere o rotaţie în jurul legăturii C_α—C_γ ducînd la zwitterionul simetric *121*. Primul intermediar din acest proces, *120*, este similar unei perechi intime de ioni, în timp ce

[219] M. VOICU şi F. BADEA, nepublicat.
[220] E. W. YANKEE şi D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 6328, 6329, 6331 (1970).
[221] D. J. CRAM şi F. BADEA, nepublicat.

Scanned with OKEN Scanner

transformarea acestuia în zwitterionul simetric, *121*, trebuie privită ca o transformare a unei perechi intime de ioni într-o pereche de ioni solvatată. Mecanismul schițat mai jos,



119 *a* : R = C_6H_5
b : R = H

121

corespunde unei solvolize unimoleculare.

Faptul că racemizarea derivaților ciclopropanici *119* nu se produce în faza heterolizei (constantă de viteză k_1) și depinde de viteza cu care se produce rotirea în jurul legăturii C_α—C_γ (constantă de viteză k_2) rezultă din compararea vitezelor de racemizare la C_α a derivatului *119a* (R = C_6H_5) cu a derivatului *119b* (R = H). Dat fiind faptul că grupa X care părăsește centrul cationic este aceeași (X = C(CN)COOR), ar fi de așteptat ca derivatul cu două grupe fenil (*119a*) să sufere heteroliză mai rapidă (o sarcină pozitivă este mai bine stabilizată de două nuclee benzenice decît de un singur nucleu aromatic), iar viteza de racemizare a acestuia, dacă racemizarea depinde numai de heteroliză, să fie mai mare. În realitate derivatul monofenilat (*119b*) se racemizează la C_α în DMF de cca 10 ori mai rapid decît derivatul difenilat. Aceasta arată că viteza de racemizare depinde de k_2, rotirea în jurul legăturii C_α—C_γ producîndu-se mai ușor la derivatul mai puțin substituit.

În hidrocarburi aromatice nepolare (de ex., benzen) deplasările nucleofile unimoleculare din derivați simpli RX nu au fost observate decît în cataliză electrofilă (v. pag. 171 și v. Reacția Friedel-Crafts). Asemenea reacții par a interveni și în medii protice nepolare.

Categoria aceasta de dizolvanți cuprinde atît acizi carboxilici (RCOOH) precum și acizi minerali puternici (H_2SO_4, FSO_3H). Sînt de reamintit următoarele fapte:

a. În dizolvanți acizi puternici (de ex., FSO_3H) ionii de carbeniu sînt stabili și pot fi direct observați (v. pag. 231, 271).

b. În dizolvanți puternic acizi au putut fi identificate solvolize unimoleculare chiar în cazul derivaților primari simpli (v. Tabelul IV.5). Mai mult, în aceste medii au putut fi identificați ioni de carbeniu simpli[222] de tipul CH_3^+ și $CH_3CH_2^+$.

c. În dizolvanți acizi carboxilici reacțiile de participare sînt cel mai ușor observabile. Pentru multe solvolize (de ex., în CF_3COOH), constanta de viteză k_Δ este singura componentă a lui k_{obs} (v. pag. 280).

Această ultimă caracteristică necesită un scurt comentariu. Asistența grupelor vecine ar putea fi cel mai ușor observată în acele reacții în care k_s și k_c din relația (19) au valori neglijabile. Dacă se poate admite că valoarea k_s este neglijabilă în acești dizolvanți, valoarea constantei k_c (constanta de viteză a ionizării unimoleculare neasistate nucleofil de dizolvant și neasistată anchimeric) trebuie să aibă valori semnificativ mai mari decît în celelalte categorii de dizolvanți, datorită catalizei electrofile pe care acești dizolvanți o produc în ionizare (v. pag. 173). Cu alte cuvinte asistența anchimerică ar trebui cel mai ușor detectată în dizolvanți nenucleofili și neacizi, ceea ce după cum s-a arătat nu este cazul. Faptul că reacțiile asistate sînt cel mai bine observate în dizolvanți acizi necesită o explicație.

Un fapt nu mai puțin interesant rezultă din compararea constantelor k_Δ în cazul unor grupe vecine, Z, diferite (Tabelul IV.10). Pentru determinarea forței motoare în ionizare pe care o poate acorda o grupă vecină, constantele k_Δ observate trebuie corectate (k_{cor}), ținînd seama de următorii factori:

a. Factorii electronici și sterici. Corectarea se face conform celor discutate în cap. II (v. pag. 104) ținînd seama de parametrii ρ^*, σ^*, s și E_s. Pentru substrate cu vecinătăți similare la centrul de reacție, factorii sterici pot fi neglijați în comparare.

[222] G. A. OLAH, J. R. De MEMBER, R. H. SCHLOSBERG și Y. HALPERN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 156 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

b. Factori conformaţionali. S-a arătat (v. pag. 216) că participarea unei grupe vecine nu se poate produce decît dacă sînt îndeplinite anumite condiţii geometrice. Dacă substratul poate exista în mai multe conformaţii stabile aflate în echilibru rapid, iar reacţia se produce numai din una din aceste conformaţii, constanta de viteză observată va fi dată de:

$$k_{obs} = \frac{K}{K+1} k \qquad (20)$$

în care K este constanta de echilibru în formarea conformerului reactiv, iar k — constanta de viteză reală a acestui conformer.

Dacă K are o valoare mare, evident $k_{obs} = k$. Dacă K are valori mici, în corecţiile aplicate lui k_Δ trebuie să se ţină seama de relaţia (20). Valoarea lui K poate fi uneori apreciată din considerente conformaţionale simple[223].

Ţinînd seama de corecţiile specificate mai sus, din datele publicate s-au calculat valorile k_{cor} pentru o serie variată de reacţii de participare, valori care apar în Tabelul IV.10. Din datele acestui tabel rezultă următoarele:

a. Exceptînd un singur tip de reacţie (ionizarea benzilică), toate reacţiile de participare considerate au practic aceeaşi valoare k_{cor}. Aceste reacţii implică participarea unei legături π alchenice, participarea nucleelor aromatice, participarea halogenului şi participarea legăturilor σ.

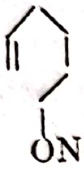
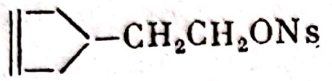
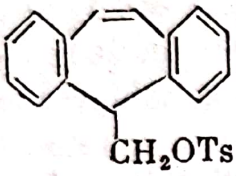
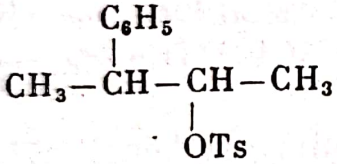
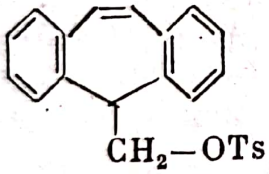
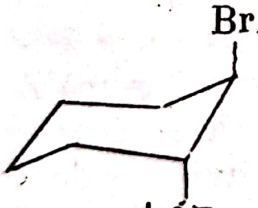
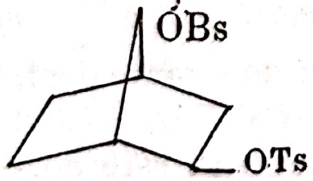
b. Valoarea k_{cor} nu depinde deci: de natura lui Z, de natura centrului de reacţie (C_{primar} sau $C_{secundar}$) iar pentru aceeaşi grupă Z (v. ruta π), în anumite limite, nici de distanţa la care această grupă se află de centrul de reacţie. Toate reacţiile avînd valori k_{cor} apropiate sînt reacţii asistate anchimeric.

c. Reacţia care are o valoare k_{cor} diferită şi mult mai mare decît celelalte valori corespunde unei ionizări benzilice. Dat fiind tipul diferit de ionizare care are loc, valoarea aceasta este normală.

[223] a) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. ANGYAL şi G.F. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience Publ., New York, 1965; b) M. HANACK, *Conformation Theory*, Academic Press, New York, 1965.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL IV. 10
Compararea unor viteze de acetoliză a)

Substrat	Constante k_Δ citate în literatură	Constante corectate (k_{cor}) pentru *p*-nitrobenzensulfonat. $(NsO)^b$ la: 80°C	110°C
	A. Rută π (participarea dublei legături)		
	$k = 0{,}70 \cdot 10^{-5}$ (c)	$1 \cdot 10^{-2}$	
	$k(80°) = 6{,}21 \cdot 10^{-4}$ $k(110°) = 6{,}94 \cdot 10^{-3}$	(d) $8{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
	$k(110°) = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ (e)		$4{,}5 \cdot 10^{-1}$
	B. Rută fenoniu (participarea nucleului aromatic)		
	$k(80°) = 9{,}27 \cdot 10^{-5}$ $k(110°) = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$ (f)	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{-1}$
	$k(110°) = 1{,}20 \cdot 10^{-4}$ (g)		$5{,}6 \cdot 10^{-1}$
	C. Participare de Br și C vecin		
	$k(75°) = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$ (h)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ (i)	
	$k(80°) = 9{,}73 \cdot 10^{-3}$ (j)	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	
	D. Ion benzilic		
	$k(80°) = 9{,}0 \cdot 10^{-4}$ (k)	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	

Observaţii a) Pentru calculul lui k_{cor} vezi text. b) Pentru X din RX diferit de X=NsO, se ţine seama de corecţia $k_{NsO}/k_{TsO}=11$[128]. c) după BARTLETT şi colaboratorii, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1308 (1965); d) după BARTLETT şi colaboratorii[128]; e) după M. VOICU şi F. BADEA, în „Revue Roumaine Chimie", *17*, oooo (1972); f) valori extrapolate după datele lui FAINBERG şi WINSTEIN în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2780 (1956); g) v. observaţia de la punctul e; h) după GRUNWALD[224]; i) calculat la 75°; j) după P. von R. SCHLEYER şi colaboratorii în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 375 (1965); k) după datele lui BROWN şi colaboratorii, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 370 (1967).

Rezultatul calculelor din tabelul IV.10 nu era de anticipat. Ar fi fost de aşteptat ca grupele cele mai nucleofile să prezinte valorile k_{cor} cele mai mari. Există o explicaţie care este în acord cu toate cele arătate în această secţiune, precum şi multe alte date discutate în secţiunile precedente. Explicaţia are la bază schema solvolizei propusă de Winstein (v. pag. 159). Pentru simplicitate, această schemă se reduce la schema (21) de mai jos:

$$R{-}X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Pereche intimă de ioni; ion de carboniu}}{R^+X^-} \xrightarrow{k_2} \underset{\text{Pereche de ioni despărţită de solvent; ion de carboniu}}{R'^+X^-} \longrightarrow \text{etc.} \qquad (21)$$

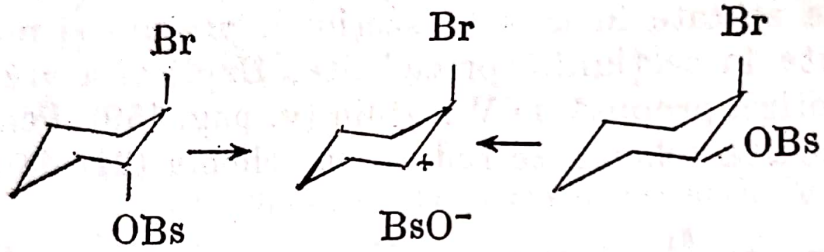
Dacă formarea produşilor de reacţie are loc numai din specia R'^+X^-, printr-o reacţie rapidă, atunci:

$$k_{obs} = k_1/(1 + k_{-1}/k_2) \qquad (22)$$

Viteza observată va depinde deci de ponderea pe care o are revenirea internă (reacţie invizibilă, constantă k_{-1}) în procesul de dispariţie a perechii de ioni R^+X^-. Cu cît această pondere va fi mai mare cu atît procesul va depinde global mai mult de k_2. Prin aceasta schema (21) este analogă schemei racemizării derivaţilor ciclopropanici *119*. Ceea ce aduce nou această schemă este că heteroliza (constantă k_1) nu depinde de natura grupelor vecine, că ionizarea lui RX se produce fără asistenţa acestor grupe. Cum asistenţa anchimerică există, este un fapt experimental bine dovedit, rolul grupelor vecine se explică prin captarea

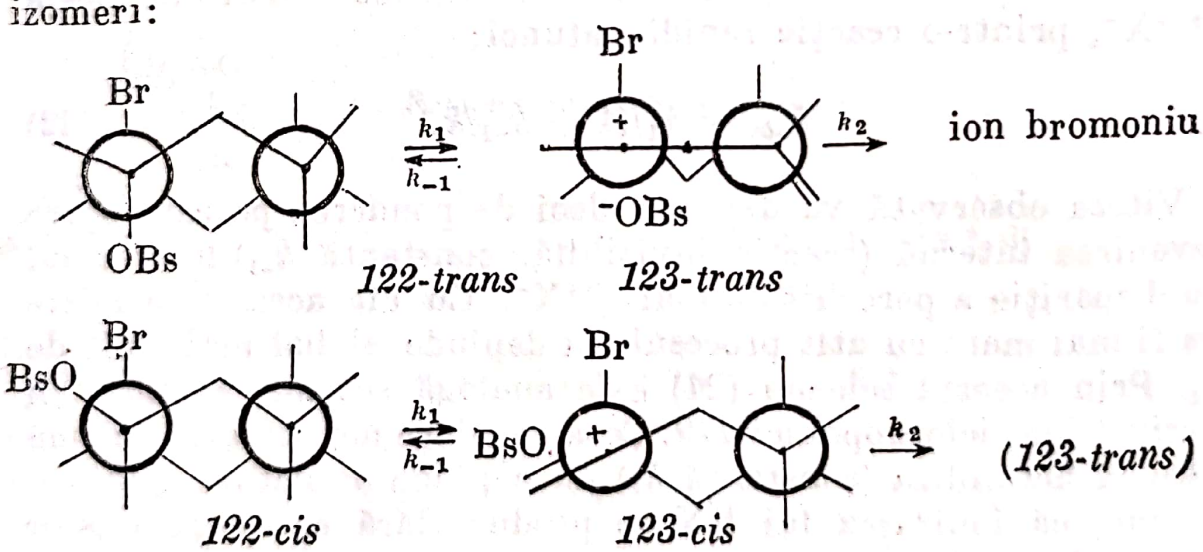
centrului cationic de la C_α și formarea cationilor neclasici (ioni de carboniu, v. pag. 266). *Asistența anchimerică este deci rezultatul împiedicării revenirii interne și micșorării termenului* k_{-1}/k_2 *din relația* (22).

Raportul k_{-1}/k_2 va depinde mai puțin de nucleofilicitatea grupei vecine Z, trebuind însă să depindă în măsură covîrșitoare de șansa pe care o are această grupă de a capta centrul cationic. Acest fapt rezultă din următorul exemplu din tabelul IV.10. Brosilatul *122-trans* reacționează dintr-o conformație diaxială. Cum și în brosilatul *122-cis* atomul de brom trebuie să fie situat axial[223], ne-am aștepta, dacă schema (21) ar fi corectă, ca ambii izomeri să reacționeze cu aceeași viteză:



122-trans *123* *122-cis*

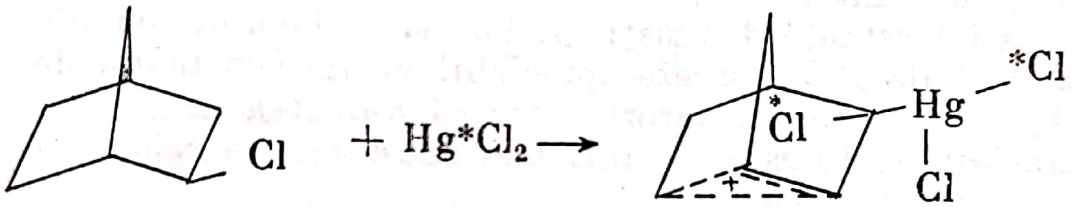
În realitate izomerul *trans* reacționează de 800 de ori mai rapid decît izomerul *cis*[224]. Aceasta se explică prin faptul că perechile de ioni *123*, rezultate în ionizare, diferă în cazul celor doi izomeri:



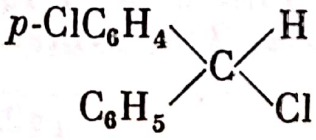
[224] E. GRUNWALD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5458 (1951).

Este clar că în perechea de ioni *123-trans*, șansa bromului de a capta centrul cationic este mai mare decît în *123-cis*. Această interpretare necesită pe de o parte ca gegenionul în perechea de ioni *123* să aibă o poziție destul de fixă, iar pe de altă parte ca ionul de carbeniu format să memoreze conformația inițială. Ambele condiții au fost demonstrate experimental.

Astfel, poziția fixă a gegenionului este demonstrată de acetolizele catalizate de săruri de mercur (v. pag. 246). În acetoliza clorurii *124* catalizată de clorură mercurică radioactivă, viteza de racemizare este de două ori mai rapidă decît viteza de schimb izotopic[141b,c]. Aceasta arată că în perechea de ioni *125* numai doi atomi de clor devin echivalenți, sau altfel spus că gegenionul are o poziție fixă. Dacă acesta nu ar avea o poziție fixă, viteza de schimb izotopic ar fi trebuit să fie de 1,5 ori mai înceată decît viteza de racemizare. O asemenea comportare a fost găsită la derivatul benzhidrilic *126*[225].



124 *125*



$$+ HgCl_2 \longrightarrow p\text{-}ClC_6H_4(C_6H_5)CH^+HgCl_3^-$$

126

Memorarea geometriei inițiale în ionizare este la rîndul ei demonstrată de efectele de memorie (v. pag. 277).

În afară de cele arătate, schema (21) mai este confirmată de următoarele date menționate în secțiunile sau capitolele precedente:

a. Efectele saline în dizolvanți carboxilici (v. pag. 162). Așa cum s-a arătat, pentru a admite un fenomen comun în generarea efectului normal de sare *b* și a efectului salin special, ionizarea

[225] A. DIAZ, I. L. REICH și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 7598 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

inițială trebuie să aibă loc fără racemizare, deci trebuie exclusă participarea grupelor vecine în ionizare.

b. Corelările de energie liberă (v. pag. 141). Admițînd valabilitatea schemei (21) vom distinge următoarele cazuri:

i) Constante de revenire (k_{-1}) mici în raport cu constanta de dispariție a perechii intime de ioni prin alte căi (k_2). Relația (22) devine în acest caz:

$$k_{obs} = k_1 \tag{22a}$$

Constanta de reacție observată va reflecta numai particularitățile structurale ale substratului. Corelarea de energie liberă va trebui să fie independentă de natura dizolvantului, intervenția acestuia în etapa de ionizare nediferind de natura substituentului din nucleul aromatic. În acord cu aceasta, Brown și colaboratorii (v. cap. III citat[47]) au găsit că în alcool etilic, acid acetic și acid formic, constantele de solvoliză a derivaților benzilici au practic aceeași constantă de reacție ρ. Formarea ionului benzilic delocalizat trebuie să micșoreze apreciabil viteza constantei de revenire k_{-1}. Nu este deci surprinzător că valoarea constantei k_{cor} din tabelul IV. 10 este cu mult mai mare decît a celorlalți derivați.

ii) Constantă de revenire (k_{-1}) mare; k_2 reprezintă transformarea perechii intime de ioni într-o pereche de ioni solvatată. Acest caz corespunde derivaților de alchil simpli, a căror ionizare este neasistată de grupele vecine. Ecuația (22) devine:

$$k_{obs} = k_1(k_2/k_{-1}) \tag{22b}$$

Constanta de viteză k_1 va depinde de particularitățile substratului RX, ca în cazul precedent. Raportul k_2/k_{-1} va depinde însă de caracterul acid al dizolvantului. Cu cît acidul va fi mai puternic, cu atît tăria legăturii de hidrogen între anionul X^- și dizolvantul acid va fi mai puternică; prin aceasta revenirea va fi mai lentă iar constanta k_2 va fi mai mare. Parametrul ρ va trebui să reflecte aceste cerințe. Într-adevăr, s-a găsit că în solvolizele derivaților de alchil secundari în acid acetic, acid formic și acid trifluoracetic parametrii ρ variază liniar cu valorile pK_a ale dizolvanților (v. pag. 173). Mărimea constantei de reacție ρ va fi dată de relația:

$$\rho = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_{-1}) \tag{23}$$

în care indicii lui ρ au aceleași semnificații ca și indicii lui k. Constanta ρ_{-1} va avea un semn diferit de constanta ρ_1, în procesul de revenire dispărînd sarcinile create în etapa ionizării. Urmează de aici că cu cît revenirea internă va fi mai lentă (stare de tranziție mai ridicată), cu atît va fi mai mare valoarea observată a lui ρ, în acord cu datele tabelului III.3.

iii) Cel mai greu de interpretat în corelările liniare de energie liberă în substituțiile nucleofile sînt valorile constantelor ρ ale reacțiilor aparent bimoleculare. Potrivit schemei (21), reacțiile bimoleculare decurgînd în mediu acid trebuie privite drept reacții ale perechilor de ioni. Asemenea reacții au fost frecvent observate în ultima vreme în ionizările simple [226] și nu pot fi excluse nici din reacțiile implicînd participarea grupelor vecine[130b],[227] sau a reacțiilor de tip SN2'[228]. Ținînd seama că în acest caz etapa a doua din schema (21) reprezintă reacția bimoleculară a perechii de ioni, ecuația (22) devine:

$$k_{obs} = k_1 k_2 [\mathrm{Y}:]/k_{-1} \qquad (22c)$$

care corespunde unei cinetici de ordinul doi. Constanta de reacție va fi redată de aceeași ecuație ca în cazul precedent (23), cu specificația că ρ_2 și ρ_{-1} vor măsura dispariția de sarcină creată în etapa ionizării. Cum reacția de revenire reprezintă o reacție unimoleculară, starea de tranziție a reacției perechii de ioni cu nucleofilul Y: va fi mult mai bogată în energie decît starea de tranziție a revenirii. Constanta ρ poate avea deci valori apropiate de zero sau chiar pozitive, în perfect acord cu datele tabelului III.3.

c. Critica reacțiilor asistate anchimeric. Critica reacțiilor asistate anchimeric (v. de ex. pag. 233), întreprinsă în special de Brown, cuprinde multe argumente logice. Astfel este foarte adevărat că asistența anchimerică a fost observată în dizolvanți hidroxilici în special la substratele împiedicate steric. La acești derivați constanta de revenire k_{-1} trebuie să aibă valori mici și în competiția dintre dizolvant și grupa vecină, în captarea cen-

[226] R. A. SNEEN și J. W. LARSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2594 (1966). R. A. SNEEN, J. V. CARTER și P. S. KAY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2594 (1966).
[227] F. G. BORDWELL și T. MECCA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2119 (1972).
[228] F. G. BORDWELL, în „Accounts Chem. Res.", *3*, 281 (1970).

trului cationic, grupa vecină poate avea o şansă mai mare datorită entropiei de activare mai favorabile. Brown s-a înşelat însă neacceptînd existenţa ionilor neclasici de carboniu, existenţă care a fost amplu demonstrată experimental. Schema (21) pune în acord faptele experimentale atît ale susţinătorilor teorii anchimerice cît şi ale potrivnicilor acestei teorii.

6.4. Concluzii finale

Din cele arătate ar părea că mecanismul unimolecular (SN1) este mult mai general decît mecanismul bimolecular (SN2). Altfel spus, asistenţa nucleofilă a dizolvantului sau a grupelor vecine este mai puţin eficace decît asistenţa electrofilă. Acest fapt poate fi intuit astfel. Să admitem că eficacitatea în asistare a dizolvantului merge pînă la formarea unui complex. Asistarea nucleofilă ar putea în acest caz să fie reprezentată prin ecuaţia (24) iar asistarea electrofilă prin ecuaţia (25):

$$R{-}X + SH \rightleftharpoons HS^{+}{-}R^{-}{-}X \longrightarrow \text{produşi} \qquad (24)$$

127

$$R{-}X + SH \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{X}H\ S^{-} \longrightarrow \text{produşi} \qquad (25)$$

128

În intermediarul *127* atomul de carbon central ar trebui să grupeze în jurul său 10 electroni. Este clar că un asemenea intermediar nu se poate forma, iar acţiunea nucleofilului trebuie să se producă după ce legătura R—X s-a rupt într-o măsură apreciabilă.

Intermediarul *128* poate însă exista. Grupele deplasabile X sînt întotdeauna grupe care pot fixa protoni, fie la atomii centrali (halogeni, oxigen), fie la atomii mai depărtaţi de atomul central (v. pag. 174). Descompunerea acestuia:

$$R{-}\overset{+}{X}H\ S^{-} \longrightarrow R^{+} + XH + S\overset{-}{\equiv} \qquad (26)$$

dacă produce o moleculă XH stabilă va fi asemănătoare cu descompunerea unei sări de diazoniu:

$$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \longrightarrow R^{+} + :N{\equiv}N: \qquad (27)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care se produc ioni de carbeniu, indiferent de structura lui R. Comparația aceasta arată pe de o parte că asistența electrofilă se poate produce într-un stadiu mai incipient a ruperii legăturii R—X, iar pe de altă parte că formarea ionilor de carbeniu primari nu trebuie privită atît de absurdă (în aceste condiții) cît ar rezulta din stabilitățile relative a ionilor de carbeniu. Aceste considerații au o mare importanță în înțelegerea reacției Friedel-Crafts (v. acolo).

7. PROBLEME

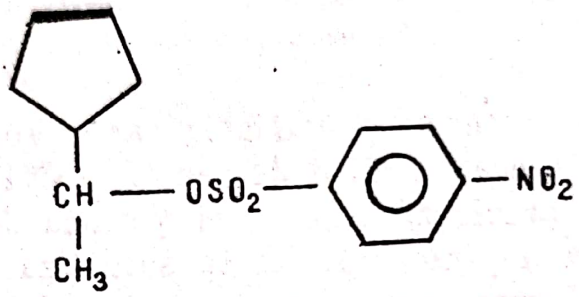
1. Cum se poate interpreta variația raportului k_{ROTs}/k_{RBr} în funcție de tipul mecanismului de reacție (SN1, SN2)?
2. Se cere să se precizeze care va fi ordinea de reactivitate în funcție de grupa deplasabilă, X, în solvoliza unimoleculară a unui derivat R-X oarecare.

a) X = Br; b) X = C_6H_4—SO_3; c) X = p-$NO_2C_6H_4SO_3$;
d) X = Cl; e) X = p-CH_3—$C_6H_4SO_3$; f) X = p-$NO_2C_6H_4COO$;
g) X=p-Br—$C_6H_4SO_3$.

3. Care va fi ordinea crescătoare a întoarcerii interne în cazul unui derivat R-X în care X are semnificațiile din problema precedentă?
4. Cum puteți explica faptul că clorciclobutanul este mai reactiv de cca 3 ori decît clorciclopentanul, în timp ce 1-metil-1-clorciclobutanul este de cca 50 de ori mai puțin reactiv decît 1-metil-1-clorciclopentanul în solvolize în alcool apos (vezi tabelul IV.3)?
5. Ce arată faptul că în măsurătorile spectrale ale unei soluții de trifenilclormetan în nitrometan s-a găsit că concentrația speciei colorate (corespunzătoare ionului de trifenilmetil) nu variază cu concentrația inițială a trifenilclormetanului?
6. Ce produși de reacție pot rezulta la tratarea *treo-* și *eritro-* 2,3-dibrombutanilor cu acetat de argint uscat în acid acetic conținînd 1% anhidridă acetică?
7. Ce produs de reacție va rezulta la hidroliza tamponată cu baze a 2-(*p*-hidroxifenil)-1-brometanului?

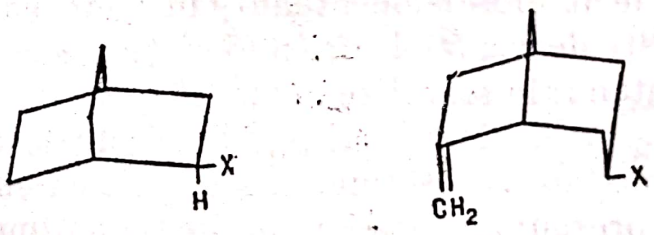
Scanned with OKEN Scanner

8. Cum se explică reactivitatea excepțională a derivatului *92a* (vezi pag. 258). Ce concluzie se poate trage din diferența de reactivitate între derivații *92a* și *92b* în comparație cu diferența între derivații *58-sin* și *58-anti*?
9. Acetoliza *p*-nitrobenzensulfonatului A dă naștere la un acetat normal și la un acetat transpus. Se cere: a) structura acetatului transpus; b) să se specifice dacă proporția de acetat transpus va fi mai mare sau mai mică decît la *p*-nitrobenzensulfonatul primar corespunzător (H în loc de CH_3).



A

10. Ce produși de reacție ar trebui să se formeze la solvoliza *treo*-3-fenil-2-butiltosilatului optic activ dacă mecanismul ar recurge prin: a) ionizare unimoleculară obișnuită; b) atac în β al reactantului, concomitent cu migrarea fenilului?
11. Ce dovezi experimentale se mai pot sugera pentru alegerea între mecanismul propus de Cram pentru solvoliza tosilatului de la problema precedentă și mecanismul unei echilibrări rapide între doi ioni clasici?
12. Ce mecanisme de reacție se pot propune pentru solvolizele derivaților de mai jos:



A

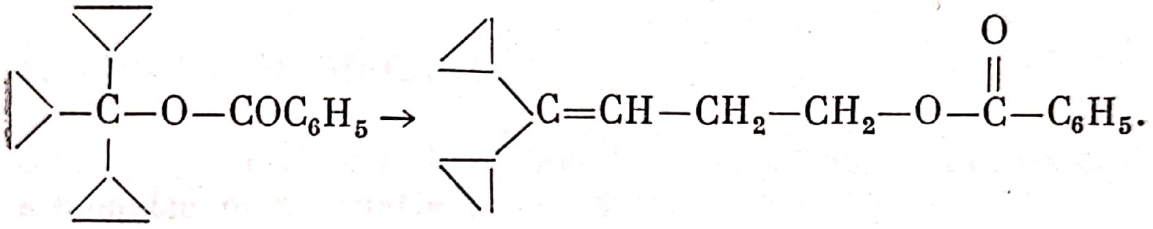
Precizați și natura produșilor de reacție așteptați.
13. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară a ionului de norbornil arată la —60° trei semnale a căror suprafață relativă este 1:4:6. Spectrul nu se schimbă la coborîrea temperaturii sub —60°. La 0° apare în schimb un singur semnal.

Scanned with OKEN Scanner

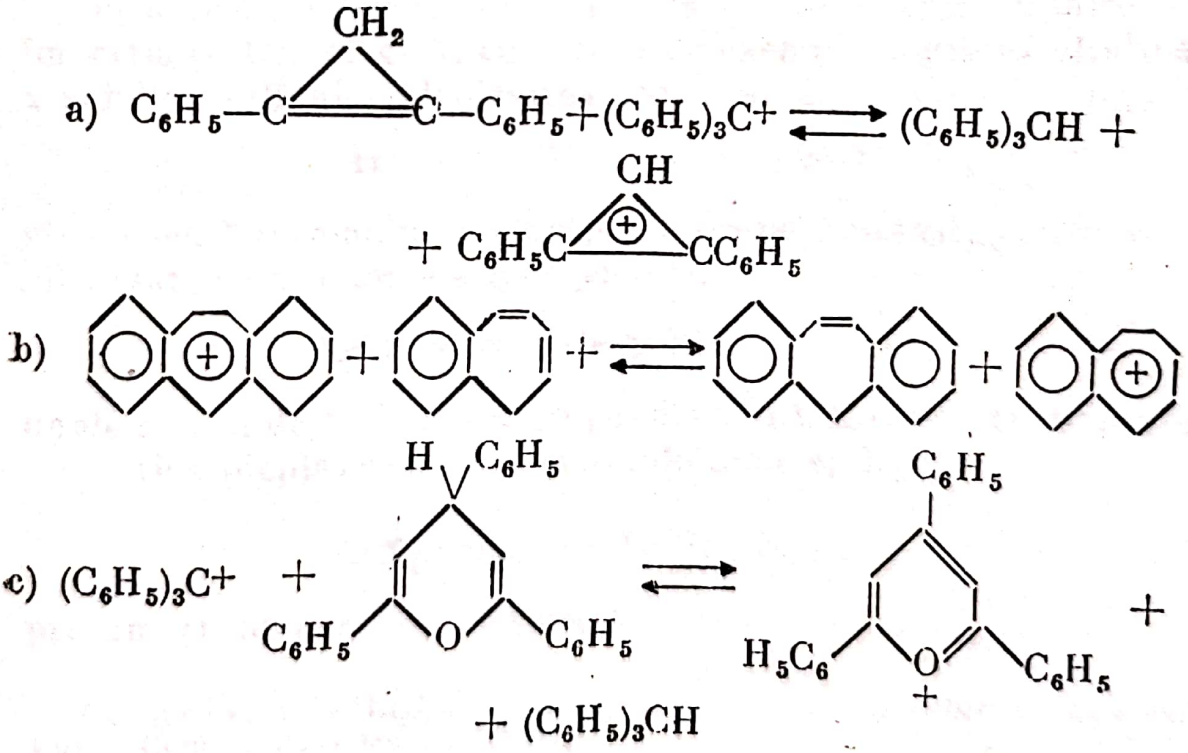
Se cere: a) să se explice echivalența tuturor protonilor la 0°; b) cum se poate explica faptul că acest rezultat a fost interpretat de unii autori ca o dovadă pentru ionul neclasic de norbornil iar de alții ca o dovadă pentru inexistența acestui ion.

14. Ce concluzie se poate trage din faptul că la dezaminarea norbornilaminelor optic active în aci d acetic, *endo*-acetatul rezultat își păstrează aproape în întregime act ivitatea optică, în timp ce acetatul *exo* numai parțial?

15. Benzoatul de triciclopropilcarbinil suferă solvoliza fără să se transpună. Păstrat însă la temperatura camerii se izomerizează destul de rapid după ecuația de mai jos. Să se interpreteze rezultatele:



16. Arătați în ce sens vor fi deplasate echilibrele de mai jos:



17. Cum explicați faptul că la tratarea cloroformului cu benzen și clorură de aluminiu se obține, alături de produsul normal de reacție, și un amestec echimolecular de difenilmetan și trifenilclormetan?
18. Cum va reacționa trifenilclormetanul cu clorura de aluminiu în soluție de eter etilic?
19. Cum ați putea formula izomerizarea catalizată de $AlCl_3$ a butanului în izobutan, evitînd scrierea de ioni de carboniu primari?
20. Cum explicați valorile pK a ionilor de tropiliu și benzotropiliu (vezi tabelul IV.8)?

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

Substituția nucleofilă la carbonul aromatic

1. TIPURI DE MECANISM

Substituția nucleofilă la carbonul aromatic[1] poate fi reprezentată schematic prin ecuația generală (1):

$$Ar{-}X + Y:^- \longrightarrow ArY + X:^- \qquad (1)$$

Din această categorie de reacții fac parte procese chimice de importanță tehnologică, cum ar fi de exemplu topitura alcalină a acizilor sulfonici (deplasarea unui ion SO_3^{2-}),

$$ArSO_3^- + HO^- \longrightarrow ArOH + SO_3^{2-}$$

înlocuirea halogenului aromatic cu grupe hidroxil, amino etc. (deplasarea unui ion de halogenură),

$$ArCl + R_2NH \longrightarrow ArNR_2 + Cl^- + H^+$$

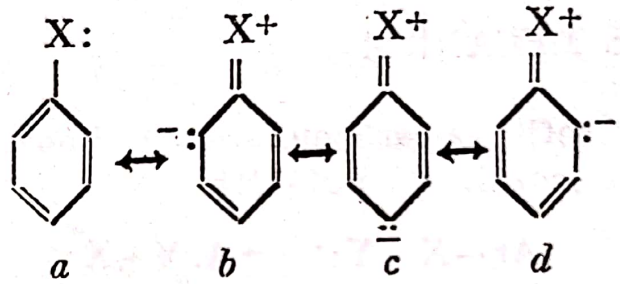
unele reacții de înlocuire a grupei diazo din sărurile de diazoniu aromatice (deplasarea unei molecule neutre, N_2),

$$Ar\overset{+}{N}_2 + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + H^+,$$

precum și numeroase alte reacții.

[1] v. de ex. J. MILLER, *Aromatic Nucleophilic Substitution*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1968.

Natura legăturii C—X din hidrocarburile aromatice este mult diferită de cea din derivaţii alifatici. La derivaţii aromatici legătura C—X este mai strînsă decît la derivaţii alifatici. Aceasta se datoreşte faptului că atomul de carbon foloseşte la formarea acestei legături un orbital hibrid sp^2 şi nu sp^3. Proporţia de orbital *s* în orbitalul hibrid sp^2 fiind mai mare decît în cel sp^3, legătura C—X va fi mai puternică. Pe de altă parte, dacă X este o grupă care posedă o pereche de electroni neparticipanţi la atomul direct legat de carbonul aromatic, tăria legăturii C—X va creşte prin conjugarea acestor electroni cu electronii π aromatici:



1

Din această cauză substituţia nucleofilă aromatică decurge în general greu. Reacţiile unimoleculare, atît de frecvente în seria alifatică, în seria aromatică nu pot avea loc decît la derivaţii posedînd grupe deplasabile (*leaving group*) foarte reactive, cum ar fi $-\overset{+}{N}\equiv N$.

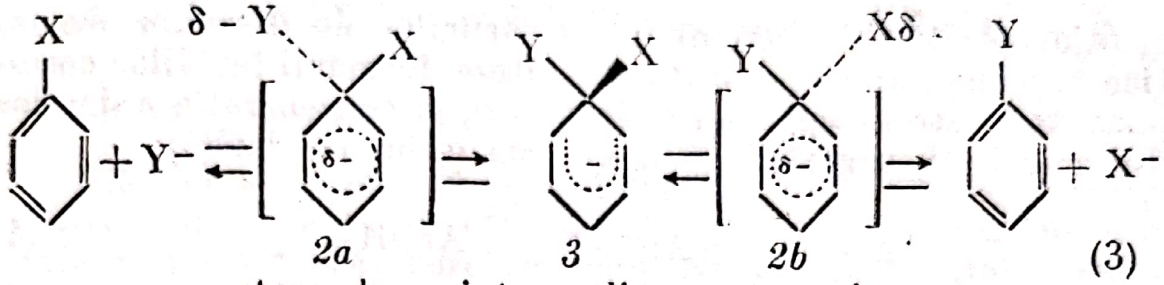
$$Ar-\overset{+}{N}_2 \longrightarrow Ar^+ + N_2 \xrightarrow{Y:^-} ArY. \qquad (2)$$

Reacţiile bimoleculare sînt mult mai frecvente. Dată fiind hibridizarea diferită a atomului de carbon care suferă substituţia, mecanismul substituţiei bimoleculare aromatice diferă esenţial de mecanismul substituţiei bimoleculare alifatice.

În substituţia nucleofilă aromatică există posibilitatea formării noii legături înainte de ruperea celei vechi prin schimba-

Scanned with OKEN Scanner

rea hibridizării carbonului (centrul de reacție) de la sp^2 la sp^3, conform schemei:



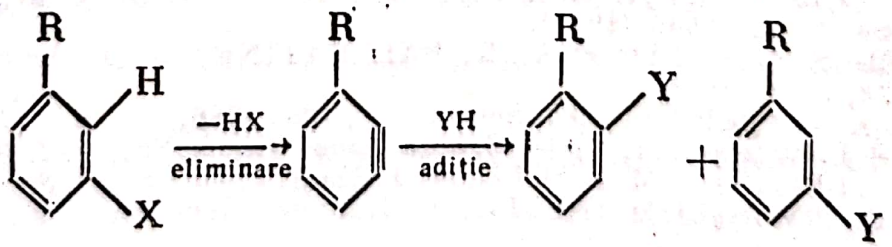
2a stare de tranziție — *3* intermediar — *2b* stare de tranziție (3)

Formarea intermediarului de tip *3* este dovedită prin izolarea unor săruri avînd anioni stabili analogi cu acesta. Intermediarul *3* este stabilizat de prezența în pozițiile 2, 4, 6 a unor grupe atrăgătoare de electroni care să acomodeze sarcina negativă a complexului, grupe care favorizează și atacul inițial al reactantului, Y.

În reacția (3) etapa determinantă de viteză este, de obicei, formarea intermediarului *3*. Expulzarea lui X în etapa următoare poate fi asistată de un acceptor potrivit. Din această cauză în substituția nucleofilă aromatică poate fi deplasat chiar un ion de hidrură (X=H) dacă în mediul de reacție este un oxidant ca acceptor, fapt neîntîlnit în substituția alifatică. Asemenea reacții joacă un rol important în multe procese tehnologice.

Substituții nucleofile bimoleculare pot decurge și la derivați heterociclici aromatici de tipul piridinei; în acest caz rolul grupei atrăgătoare de electroni îl prezintă heteroatomul (atomul de N) mai electronegativ decît atomul de carbon.

În substituția nucleofilă aromatică, pe lîngă cele două mecanisme menționate mai sus, apare posibil și un al treilea mecanism. Acesta constă dintr-o reacție primară de eliminare care duce la formarea unui derivat arinic, urmată de o reacție de adiție a reactantului nucleofil la tripla legătură a acestuia.



2. MECANISMUL UNIMOLECULAR. REACȚII ALE SĂRURILOR DE DIAZONIU

Studiul cinetic al descompunerii sărurilor de diazoniu aromatice în soluții apoase a arătat că viteza formării fenolilor corespunzători este independentă de natura și concentrația anionilor din soluție[1-4], sugerînd un mecanism unimolecular[5](4):

$$Ar-\overset{+}{N}_2 \xrightarrow{SN_1} Ar^+ + N_2 \xrightarrow{H_2O} ArOH + N_2. \qquad (4)$$

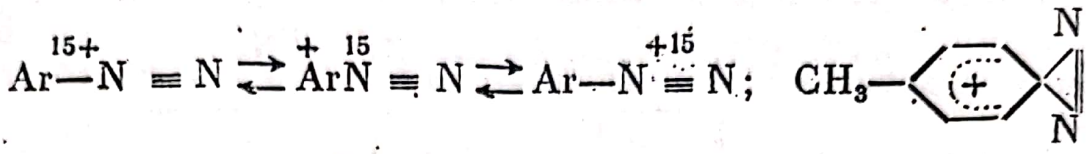
În acord cu acest mecanism, prezența substituenților atrăgători de electroni în nucleul aromatic produce o scădere[6] a vitezelor de descompunere a sărurilor de diazoniu respective, în timp ce substituenții donori de electroni cu efecte $+E$ și $+I$, pot fie să accelereze descompunerea (dacă se găsesc în *meta*), fie să întîrzie reacția (dacă se găsesc în *para*).

În sprijinul formării unui ion de carbeniu, intermediar în descompunerile sărurilor de diazoniu, lucrările lui Lewis și Insole[7] sînt deosebit de interesante. Autorii au observat că la descompunerea sării de diazoniu obținută din anilină sau *p*-toluidină avînd atomul de azot direct legat de nucleul aromatic marcat cu ^{15}N, dacă se întrerupe reacția înainte de descompunerea totală a sării de diazoniu, o parte din azotul rămas în moleculă a migrat din poziția α în poziția β. Raportul dintre viteza de hidroliză (formarea ArOH) și viteza de transpoziție este de 0,014 pentru $C_6H_5-\overset{+}{N}_2$ și 0,029 pentru $p\text{-}CH_3-C_6H_4\overset{+}{N}_2$. Acest rezultat indică fie că reacția de ionizare este reversibilă, ionul aril și molecula de azot fiind prinși într-o cușcă de solvent, *4*, fie că intermediarul descompunerii ionului de diazoniu este un ion de aziridină, *5*. Studiul cinetic[8] al hidrolizei sării de *p*-metilben-

[2] H. EULER, în „Liebigs Ann. Chem.", *325*, 292 (1902); H. A. H. PRAY, în „J. Phys. Chem.", *30*, 1417 (1926).
[3] M. L. CROSSLEY, R. A. KIENLE și C. H. BENBROOK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62*, 1400 (1940).
[4] DEDOS F. De TAR și A. R. BALLENTINE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 3916 (1956).
[5] W. A. WATERS, în „J. Chem. Soc.", *1942*, 266.
[6] E. S. LEWIS și W. H. HINDS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 304 (1952).
[7] E. S. LEWIS și J. M. INSOLE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 32 (1964).
[8] E. S. LEWIS și J. M. INSOLE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 34 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

zendiazoniu în prezență de ion tiocianat a indicat prezența ambilor intermediari, *4* și *5*:



4 *5*

Ulterior s-a reușit să se stabilească[9] chiar o corelare perfectă între proporția de azot migrat în β și procentul de sare de diazoniu nedescompusă, corelare care exclude posibilitatea erorilor experimentale.

Migrarea azotului în sarea de benzendiazoniu, din α în β, nu a putut fi confirmată prin studii RMN[10]. După părerea autorilor de mai sus[9], rezultatele RMN obținute nu exclud totuși definitiv posibilitatea acestei migrări. Fixarea azotului molecular de către un ion de carbeniu nu este atît de surprinzătoare pe cît pare la prima vedere. Această reacție își găsește analogia în reacția de fixare a oxidului de carbon, izoelectronic cu molecula de azot, de către ionii de carbeniu (vezi amănunte în cap. VI.).

$$R^{\bullet} + CO \rightleftharpoons RCO^{+} \longrightarrow \text{produși.}$$

Problema existenței certe a unui asemenea mecanism rămîne încă deschisă.

Formarea ionilor de carbeniu în descompunerea sărurilor de diazoniu aromatice rezultă și din captarea acestor ioni cu reactanți potriviți. Asemenea reactanți sînt substanțe capabile să cedeze un ion de hidrură, conform reacției:

$$\begin{aligned} ArN_2^{+} &\longrightarrow Ar^{+} + N_2 \\ Ar^{\bullet} + R{-}H &\longrightarrow ArH + R^{+}. \end{aligned} \qquad (5)$$

Reducerea diazoderivaților conform reacției (5) se poate realiza cu eteri solubili în apă[11]. Dintre eteri, cel mai reactiv este 1,3-

[9] E. S. LEWIS și R. E. HOLLIDAY „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 5043 (1966).

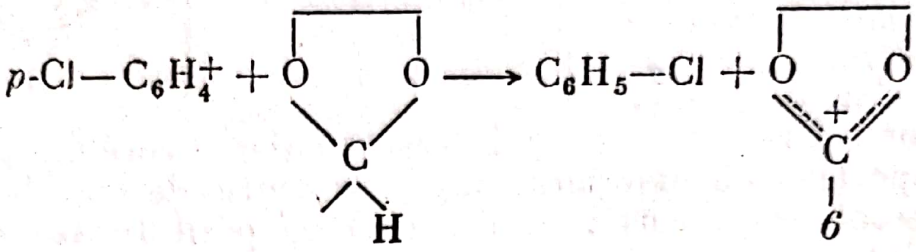
[10] A. K. BOSE și I. KUGAJEWSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2325 (1966).

[11] H. MEERWEIN, H. ALLENDÖRFER, P. BEEKMANN, FR. KUNERT, H. MORSCHEL, F. PAWELLEK și KL. WUNDERLICH, în „Angew. Chem.", *70*, 211 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

-dioxolanul, care întrece reactivitatea tetrahidrofuranului în reacția cu clorură de *p*-clorbenzendiazoniu cu un factor de 30.

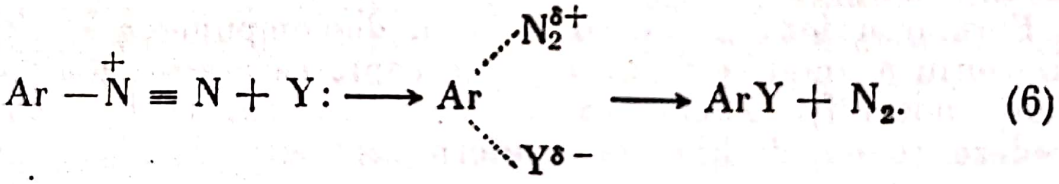
$$p\text{-Cl}-C_6H_4N_2^+ \dashrightarrow p\text{-Cl}-C_6H_4^+ + N_2$$



Reactivitatea mare a 1,3-dioxolanului se datorește formării ionului de carbeniu *6*, un ion deosebit de stabil (vezi tabelul IV.7).

În cazul reducerii sărurilor de diazoniu cu alcooli, mecanismul pare a fi radicalic. Prin marcarea atomilor de hidrogen din etanol, cu tritiu, s-a constatat că atomul de hidrogen extras este atomul direct legat de carbonul din α[12]. Măsurătorile de viteză[13] cuplate cu acest rezultat indică probabilitatea unui mecanism radicalic.

În afară de mecanismul unimolecular, pentru descompunerile sărurilor de diazoniu se poate sugera și un mecanism bimolecular:



(6)

Acest mecanism este favorizat[6] de prezența substituenților atrăgători de electroni în nucleul aromatic al sării de diazoniu care scad densitatea de electroni la centrul de reacție. De asemenea, el este favorizat și de nucleofilicitatea reactantului nucleofil, în sensul că reactanții nucleofili puternici vor putea deplasa direct molecula de N_2 din sarea de diazoniu. Mecanismul bimolecular de descompunere a sărurilor de diazoniu este însoțit de obicei de mecanismul unimolecular, ecuația de viteză a descompunerii relevînd acest fapt.

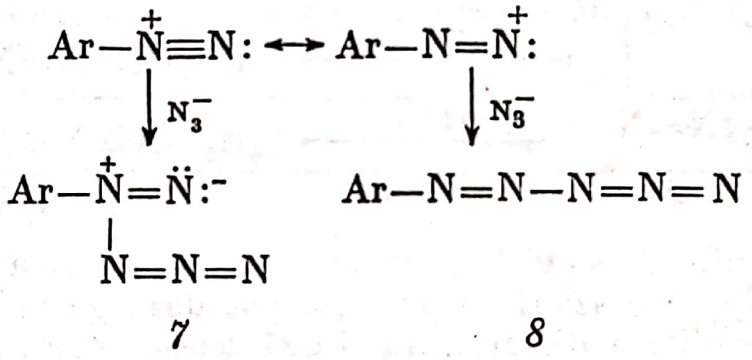
[12] L. MELANDER, în „Arkiv. Kemi", *3*, 525 (1951); Chem. Abstr. *45*, 7534 (1952).

[13] R. HUISGEN și A. TRICKER, „Liebigs Ann. Chem.", *573*, 186 (1951).

Reacţia sărurilor de diazoniu cu ion azidă merită atenţie deosebită, deoarece în acest caz sînt indicii serioase asupra existenţei unui alt tip de mecanism. Ionul azidă este un agent eficace de captare a ionilor de carbeniu. Formarea azidelor din săruri de diazoniu aromatice ar putea decurge deci după schema:

$$ArN_2^+ \xrightarrow{\text{lent}} Ar^+ \xrightarrow[\text{rapid}]{N_3^-} ArN_3. \qquad (7)$$

Studiile lui Clusius şi Hürzeler[14] exclud acest tip de mecanism. Într-adevăr, aceşti autori lucrînd cu perbromură de benzendiazoniu marcată la atomul de azot din α sau β şi ion azidă nemarcat, sau cu sare de benzendiazoniu nemarcată şi ion azidă marcat, constată că atomul de azot din α al ionului de diazoniu se păstrează 100% în azida formată, iar atomul de azot din β se pierde într-o proporţie de cca 17,5%. Interpretarea dată de autori a fost că ionul azidă atacă ionul de benzendiazoniu atît la N_α cît şi la N_β, cu formarea intermediarilor *7* şi *8*, care prin descompunere duc la fenilazidă şi azot.



7 *8*

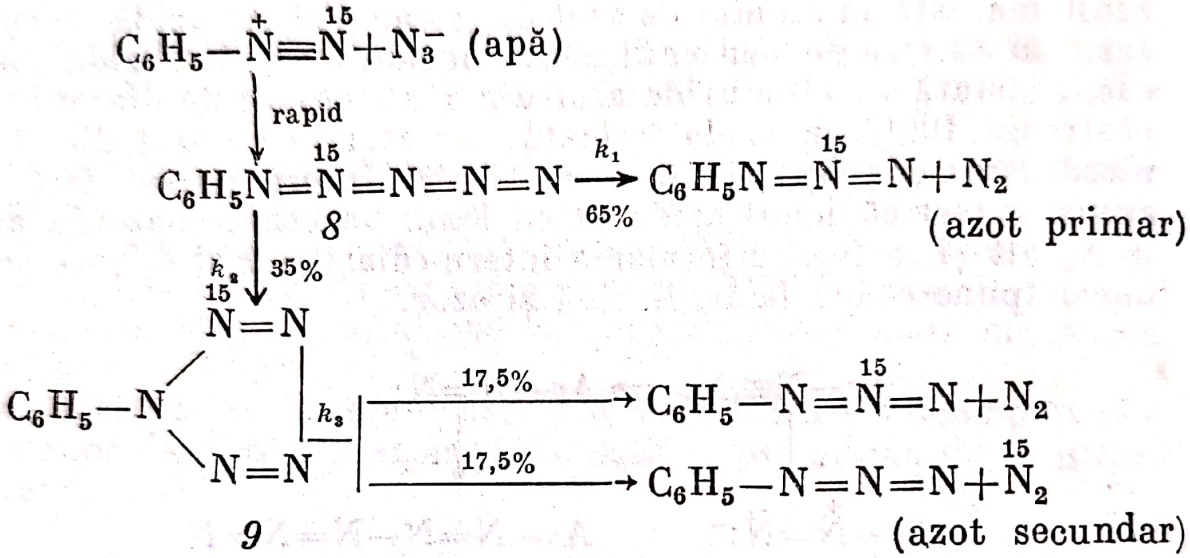
În timp ce formarea unui intermediar de tip *8* este demonstrată şi de reacţia sării de diazoniu respective cu fenilhidrazina[15], existenţa unui intermediar de tip *7*, care ar explica, eventual, pierderea azotului din β, pare puţin probabilă.

Studii ulterioare efectuate de Huisgen şi Ugi[16] explică mai bine faptele observate. Autorii, studiind cinetica formării azidei din clorură de benzendiazoniu şi azidă de litiu în metanol, con-

[14] K. CLUSIUS şi H. HÜRZELER, în „Helv. Chim. Acta", *37*, 798 (1954).
[15] K. CLUSIUS şi H. CRAUBNER, în „Helv. Chim. Acta", *38*, 1060 (1955).
[16] a) R. HUISGEN şi I. UGI, în „Chem. Ber.", *90*, 2914 (1957);
b) R. HUISGEN în „Angew. Chem.", *72*, 359 (1960).

stată în mod surprinzător că la —39,50° se degajă 76% din azot (azot primar) după o reacție de ordinul întîi, restul de 24% (azot secundar) fiind expulzat la —0,8°, de asemenea, după o ecuație de ordinul întîi. Proporția de azot primar degajat depinde de dizolvant, fiind 76% în metanol și 65% în apă.

Autorii trag concluzia că pe lîngă intermediarul *8*, propus de Clusius și col.[11], apare și un intermediar ciclic, *9* (1-fenilpentazolul), mai stabil decît *8*, prin a cărui descompunere se poate pierde azotul din β. Schema de reacție propusă este în concordanță cu măsurătorile cinetice:



Din cele arătate se vede că reacțiile de înlocuire a grupei diazo din sărurile de diazoniu aromatice pot decurge prin trei mecanisme heterolitice diferite. Pe lîngă aceste mecanisme un rol important îl joacă descompunerile homolitice.

3. MECANISMUL BIMOLECULAR

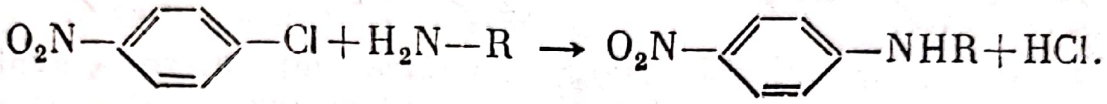
Mecanismul bimolecular[17–20] al substituției nucleofile aromatice este demonstrat de următoarele date experimentale: cinetica de ordinul doi a reacției, efectul substituenților din nucleul ben-

[17] J. F. BUNNETT, în „Quart. Rev.", *12*, 1 (1958).
[18] J. SAUER și R. HUISGEN, „Angew. Chem.", *72*, 294 (1960).
[19] R. FOSTER și C. A. FYFE, în „Rev. Pure Appl. Chem.", *16*, 61 (1966).
[20] P. BUCK, în „Angew. Chem.", *81*, 136 (1969).

zenic asupra reactivității, izolarea intermediarilor de reacție, influența naturii grupei deplasate și a mediului de reacție asupra reactivității, efectele sterice.

3.1. CINETICĂ. REACTIVITATE-FUNCȚIE DE NATURA SUBSTRATULUI

Halogenobenzenii, substituiți cu una sau mai multe grupe nitro, suferă cu ușurință reacții de deplasare[21,22]



Cinetica acestor reacții este de ordinul doi[23-27] (ordinul întîi în raport cu fiecare din reactanți). Grupa nitro nu este singura grupă capabilă să activeze deplasarea unui atom de halogen. În tabelul V.1 sînt date vitezele relative ale reacției metoxidului de sodiu cu *o*-nitroclorbenzeni substituiți în *para* cu diverse grupe activante[28].

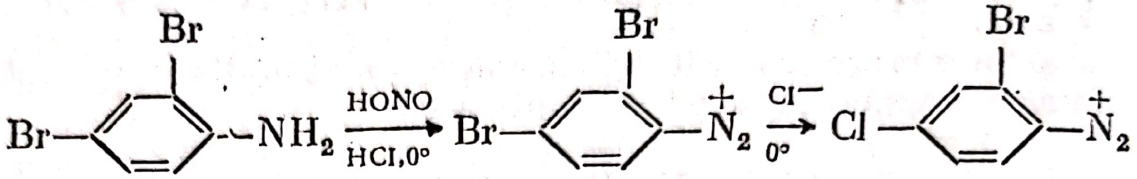
TABELUL V. 1

Vitezele relative în reacția o-*nitroclorbenzenilor* para-*substituiți*[28] *(cu metoxid de sodiu, în metanol la 0°)*

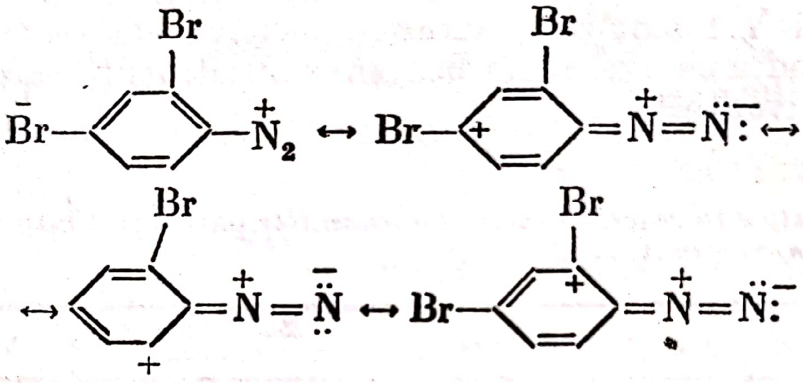
Substituent în *para*	Viteză relativă	Substituent în *para*	Viteză relativă
$-\overset{+}{N}_2$	$3{,}83 \cdot 10^8$	$-CO-CH_3$	$8{,}08 \cdot 10^3$
$-NO$	$5{,}22 \cdot 10^6$	$-N=NC_6H_5$	$1{,}07 \cdot 10^3$
$-NO_2$	$6{,}73 \cdot 10^5$	$-N_3$	2,41
$-CN$	$3{,}81 \cdot 10^4$	$-H$	1,00

[21] A. F. HOLLEMAN, W. J. De MOOY și J. TERWELL, în „Rec. Trav. Chim.", *35*, 1 (1915).
[22] A. F. HOLLEMAN și A. J. De HOLLANDER, în „Rec. Trav., Chim.", *39*, 435 (1920).
[23] J. F. BUNNETT și R. J. MORATH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5051 (1955).
[24] J. F. BUNNETT, R. J. MORATH și T. OKAMOTO, „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5055 (1955).
[25] J. D. REINHEIMER, W. F. KIEFFER, S. W. FREY, J. C. COCHRAN și E. W. BARR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1263 (1957).
[26] J. E. BUNNETT și J. J. RANDALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 6020 (1958).
[27] J. MILLER și A. J. PARKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 117 (1961).
[28] J. MILLER și A. J. PARKER, în „Austral. J. Chem.", *11*, 302 (1958).

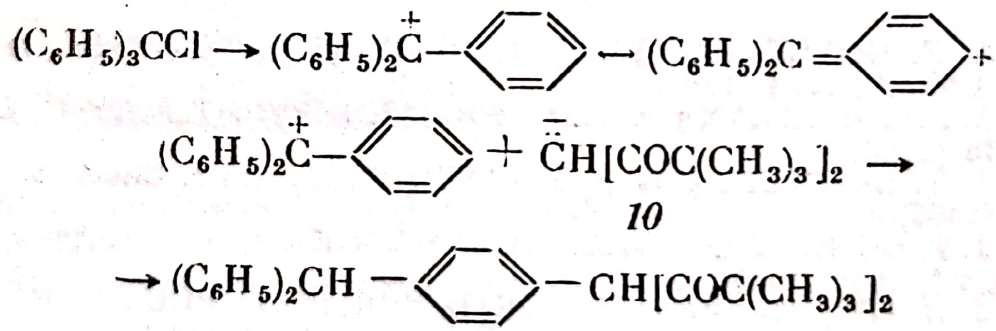
După cum se vede din acest tabel, cel mai puternic efect îl prezintă grupa pozitivă $-\overset{+}{N}_2$. Activarea deosebită produsă de grupa diazo a fost observată în cursul reacţiilor de diazotare a aminelor conţinînd grupe deplasabile în *para* faţă de grupa amino[29,30].



Activarea atomului de halogen de către grupa diazo se explică prin deplasarea electronilor din nucleul aromatic către atomul de azot pozitiv. Sărăcirea în electroni, mai puternică în poziţia *para*, va favoriza atacul unui reactant nucleofil în această poziţie:



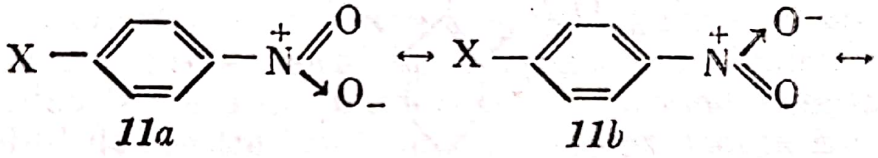
Printr-un efect similar activează nucleul aromatic şi alte grupe pozitive. Deşi nu există date cinetice care să poată fi comparate, este sigur că în reacţia trifenilclormetanului cu combinaţia sodată *10*[31], activarea nucleului este datorată atomului de carbon pozitiv din ionul de tritil rezultat prin ionizare preliminară:



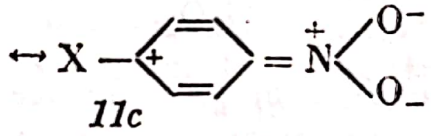
[29] A. HANTZSCH în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *30*, 2334 (1897).
[30] B. HIRSCH, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *31*, 1253 (1898).
[31] H. E. ZAUGG, R. J. MICHAELS şi E. J. BAKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 3800 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

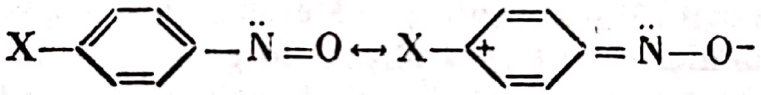
Celelalte grupe activante din tabelul V.1 sînt, de asemenea, grupe atrăgătoare de electroni, capabile să sărăcească centrul de reacţie în electroni prin efecte de conjugare sau efecte inductive. Interesant este faptul că o grupă nitrozo este mai eficace decît o grupă nitro, deşi în nitroderivaţi atomul de azot legat de nucleu are o sarcină pozitivă. Explicaţia constă în faptul că grupa nitro, fiind stabilizată prin conjugare internă, are o tendinţă mult mai redusă de a se conjuga cu nucleul aromatic decît grupa nitrozo. Structura limită *11c* a nitro-derivatului contribuie la starea fundamentală într-o măsură mult mai mică decît structura limită *12b* a nitrozo-derivatului (*aci*-nitrozoderivaţii mai stabili decît *aci*-nitro-derivaţii).



11a *11b*



11c



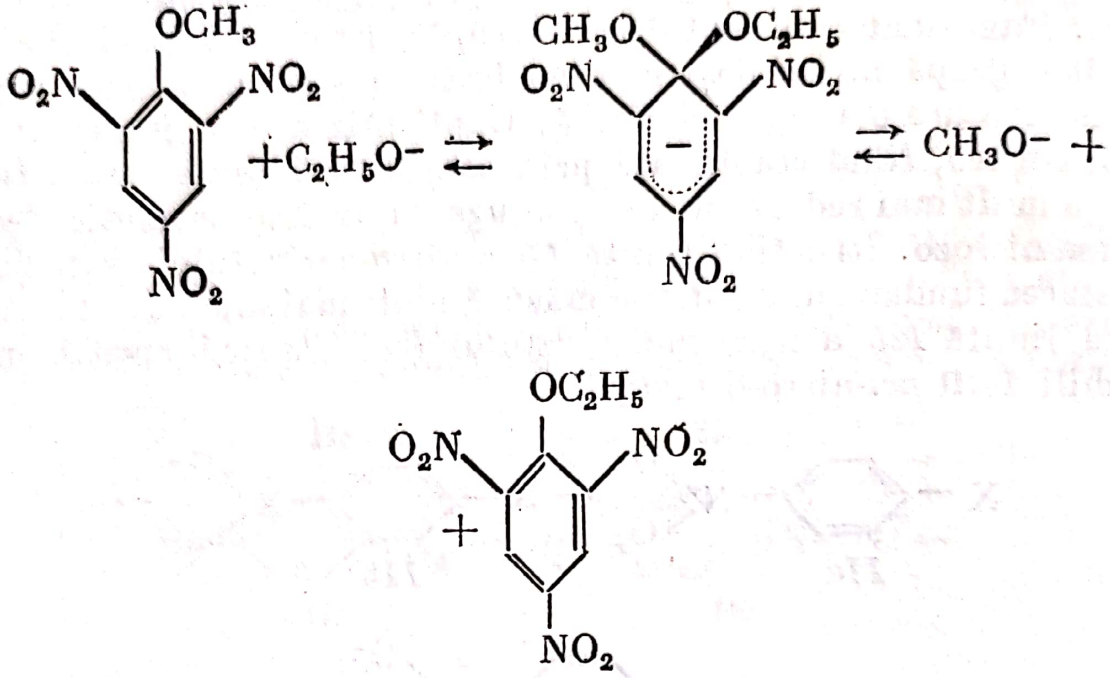
12a *12b*

Cinetica de ordinul doi şi efectul grupelor activante din nucleul aromatic asupra reactivităţii în aceste substituţii sînt în acord cu un mecanism bimolecular al substituţiei. Aceste date nu demonstrează totuşi dacă deplasarea decurge într-o treaptă sau în două trepte cu formarea unui intermediar *3*.

3.2. IZOLAREA INTERMEDIARILOR

Mersul reacţiei în trepte este demonstrat de obţinerea, în anumite cazuri, de complecşi de tip *3*, numiţi de obicei complecşi Meisenheimer. La tratarea 2,4,6-trinitroanisolului cu etoxid de sodiu sau la tratarea 2,4,6-trinitrofenetolului cu metoxid de sodiu,

Meisenheimer[32] a obținut același complex, a cărui structură este formulată mai jos:



Se cunosc astăzi numeroși complecși de acest tip, în care stabilizarea este realizată prin prezența mai multor grupe nitro în nucleul aromatic[20]. Complecșii Meisenheimer, conținînd mai puține grupe nitro, nu se pot obține în general în medii protice. Dizolvanții protici, solvatînd anionii prin legături de hidrogen, contribuie astfel la expulzarea anionului și deci la instabilitatea complexului. În dizolvanții aprotici dipolari, în care anionii sînt mult mai slab solvatați[33] se pot obține însă și complecși Meisenheimer cu mai puține grupe nitro[34] în nucleul aromatic.

Intermediarii *3* sînt de obicei formulați cu o sarcină negativă în nucleu. Calcule mecanic cuantice[35] pentru complecșii Meisenheimer au arătat că sarcina negativă este distribuită în grupele nitro.

[32] J. MEISENHEIMER, în „Liebigs Ann. Chem.", *323*, 205 (1902).
[33] A. J. PARKER, în „Quart. Rev.", *16*, 169 (1962).
[34] P. BOLTON, J. MILLER și A. J. PARKER, în „Chem. and Ind.", 1960, 1026.
[35] P. CAVENG, P.B. FISCHER, E. HEILBRONNER, A. L. MILLER și H. ZOLLINGER, în „Helv. Chim. Acta.", *50*, 1848 (1967).

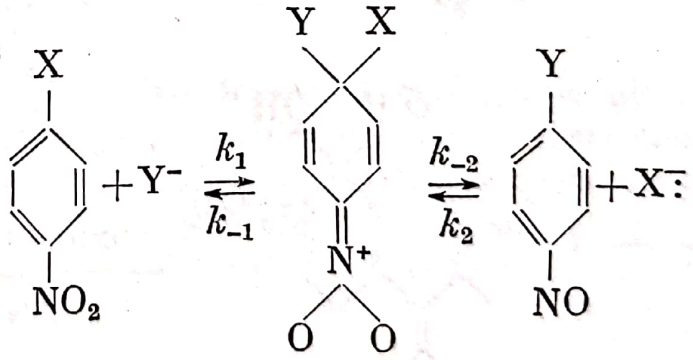
Scanned with OKEN Scanner

3.3. GRUPA DEPLASATĂ. EFECTUL DIZOLVANTULUI

J. F. Bunnett[36] a stabilit că în cazul reacției cu piperidină a 2,4-dinitroclorbenzenilor 1-substituiți, în metanol la 0°, fluorul este una dintre grupele deplasabile cele mai bune, aceasta deplasîndu-se de 3300 de ori mai rapid decît iodul și de 33 de ori mai rapid decît grupa *p*-toluensulfonică. Clorul, bromul și grupa $ArSO_2$ se deplasează cu viteze practic egale între ele și de cca. 3—5 ori mai rapid decît iodul. Această inversare a reactivității față de substituția nucleofilă bimoleculară alifatică nu poate fi explicată printr-o deplasare directă; legătura C—F fiind cea mai puternică ar trebui să se rupă mai greu decît legătura C—Cl iar aceasta mai greu decît legătura C—I. Faptele observate sînt însă în acord cu mecanismul în trepte, în care etapa lentă este formarea intermediarului *3*; ruperea legăturii C—X nu va afecta astfel viteza globală. Un atom sau o grupă puternic atrăgătoare de electroni, cum este fluorul, va ușura însă atacul nucleofilului, constanta de viteză a formării intermediarului fiind în consecință mare.

Mediul de reacție joacă un rol complex asupra mersului reacției. Am admis mai sus că viteza globală de reacție este determinată în special de constanta k_1 a formării complexului, constanta k_{-2}, care depinde de tăria legăturii C—X, nejucînd un rol esențial. Acest fapt este în general valabil în dizolvanți protici, în care solvatarea anionului expulzat compensează energia ruperii legăturii C—X. În dizolvanți aprotici dipolari această compensare nu mai este posibilă și deci constanta k_{-2} poate căpăta o pondere importantă. În acord cu această observație, *p*-nitrofluorbenzenul și *p*-nitroiodbenzenul reacționează cu ionul tiofenoxid în dimetilformamidă practic cu aceeași viteză[37].

a. $X = F : Y^- = N_3$
b. $X = F : Y^- = C_6H_5S^-$
c. $X = I : Y^- = N_3^-$
d. $X = I : Y^- = C_6H_5S^-$

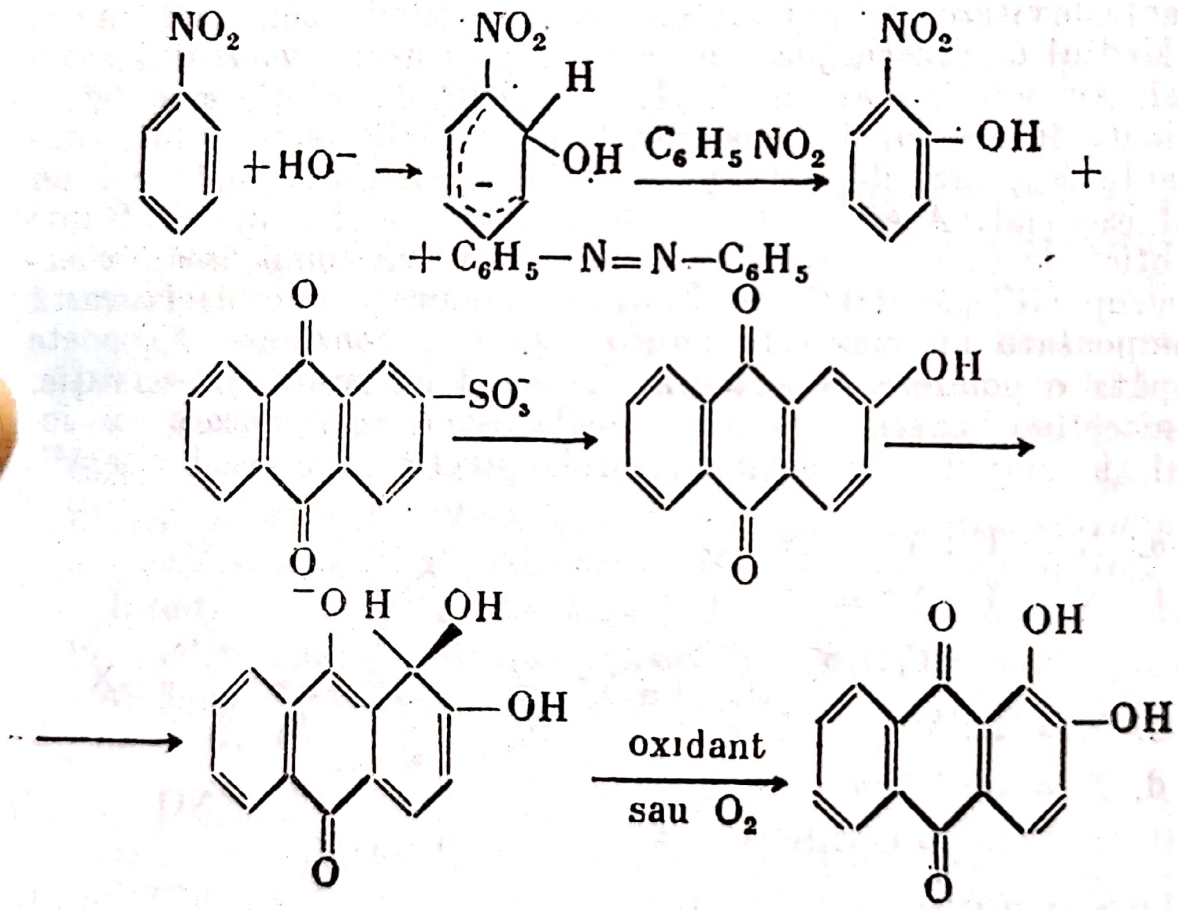


[36] J. F. BUNNETT, E. W. GARBISCH Jr. și K. M. PRUITT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 385 (1957).
[37] R. ALEXANDER, E. C. F. KO, A. J. PARKER și T. J. BROXTON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 5049 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Natura dizolvantului (protic sau aprotic dipolar) poate influența și prima treaptă a reacției. Reactanții nucleofili cu volum mic (deci puternic solvatați prin legături de hidrogen) sînt astfel mai reactivi în dizolvanți aprotici decît în dizolvanți protici[33]. În reacția cu ion azidă, *p*-nitrofluorbenzenul este mai reactiv decît *p*-nitroiodbenzenul, de 5600 de ori în metanol și de 2500 de ori în dimetilformamidă[37]. Variația mică a diferenței de reactivitate la transferarea reacției din metanol în dimetilformamidă este rezultatul creșterii vitezei de formare a complexului pe de o parte și a scăderii vitezei de expulzare a anionului pe de altă parte în dizolvantul aprotic.

Deplasările de ion hidrură din compușii aromatici și heterociclici sînt binecunoscute[38,39]. În aceste reacții mediul joacă un rol important prin faptul că în ultima treaptă a reacției acesta poate interveni efectiv în proces ca acceptor de ion de hidrură. Cîteva exemple mai caracteristice sînt arătate mai jos:

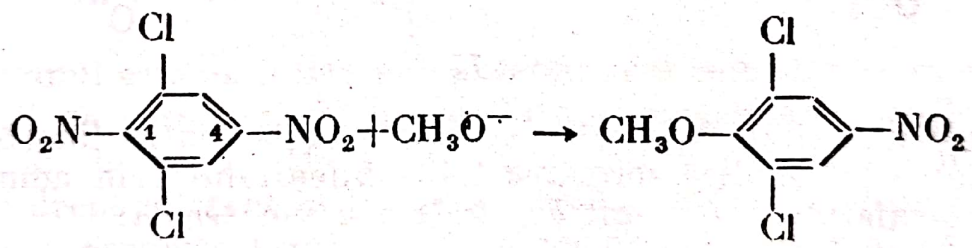


[38] A. WOHL, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *32*, 3486 (1899).
[39] W. AUL, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *34*, 2442 (1901), E. S. LEWIS și M. C. R. SYMONS, în „Quart. Rev.", *12*, 230 (1958).

Izolarea intermediarilor de reacţie, reactivitatea substratului în funcţie de natura grupei deplasate şi de natura mediului de reacţie demonstrează că mecanismul bimolecular al substituţiei nucleofile implică o reacţie care decurge în trepte.

3.4. EFECTE STERICE

Factorii sterici pot influenţa reactivitatea în două moduri diferite: fie *direct*, prin prezenţa grupelor voluminoase în apropierea centrului de reacţie care ecranează astfel accesul reactantului la acesta, fie *indirect* prin prezenţa unor grupe care împiedică steric atingerea planarităţii grupelor activante cu nucleul aromatic care suferă substituţia; acest ultim efect al grupelor voluminoase este numit de Ingold[40] *efect steric secundar*. Efectul grupei nitro în activarea substituţiei nucleofile cere ca grupa nitro să fie în plan cu nucleul benzenic; această grupă puternic activantă (vezi tabelul V.1) devine o grupă slab activantă dacă din motive sterice nu poate adopta planaritatea cu nucleul benzenic. Un exemplu îl poate constitui reacţia de substituţie a 1,4-dinitro-2,6-diclorbenzenului cu metoxid[22]:



După cum rezultă, grupa nitro deplasată este grupa plasată steric defavorabil. Această grupă, fiind silită de substituenţii din *orto* să iasă din planul nucleului benzenic, nu poate activa grupa nitro din poziţia 4; în schimb efectul activant al grupei 4-nitro se exercită, astfel că reactivitatea substituentului 1-nitro devine mai mare.

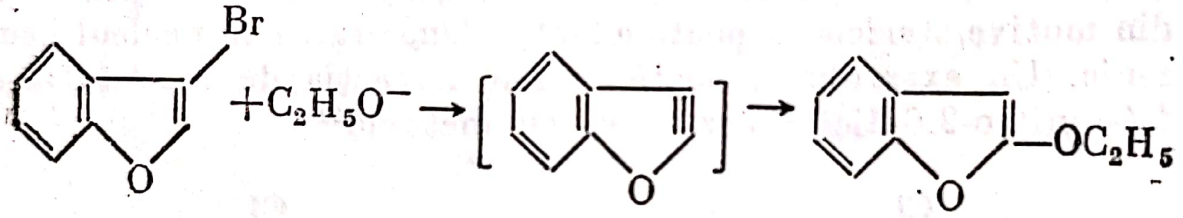
[40] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 60.

Scanned with OKEN Scanner

4. SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ AROMATICĂ PRIN INTERMEDIARI ARINICI

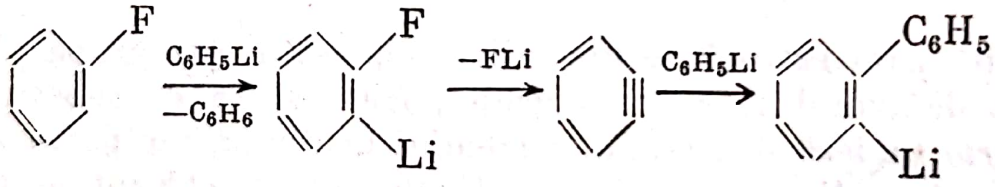
4.1. DEHIDROBENZENUL SAU BENZINUL

Numeroase reacții de substituție nucleofilă aromatică decurg anormal, în cursul lor avînd loc izomerizări, la prima vedere, inexplicabile. Astfel, încă din 1875[41] s-a observat că la topitura alcalină a acidului *p*-benzendisulfonic se formează rezorcină, adică același produs care rezultă din acidul *m*-benzendisulfonic. Transpoziții similare au fost apoi observate în numeroase alte reacții de substituție nucleofilă. Primii care au admis o eliminare premergătoare în aceste substituții anormale sînt Stoermer și Kahlert[42], care au observat că la tratarea 3-bromcumaronei cu etoxid de sodiu se formează 2-etoxi- și 3-etoxi-cumaronă. Ei admit formarea derivatului acetilenic, 13, foarte instabil, care adiționînd apoi etoxid poate duce la produșii de reacție observați:



13

Mult mai tîrziu Wittig[43], studiind reacția dintre fluorbenzen și fenillitiu, explică formarea 2-litiubifenilului prin admiterea intermediarului *14* numit *dehidrobenzen* sau *benzin*:

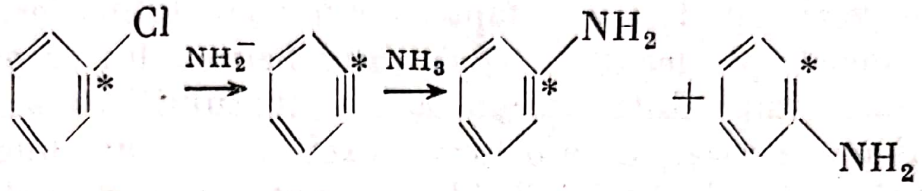


14

[41] L. BARTH și C. SENHOFER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *8*, 1477 (1875).
[42] R. STOERMER și B. KAHLERT, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *35*, 1633 (1902).
[43] G. WITTIG, în „Naturwissenschaften", *30*, 696 (1942).

Scanned with OKEN Scanner

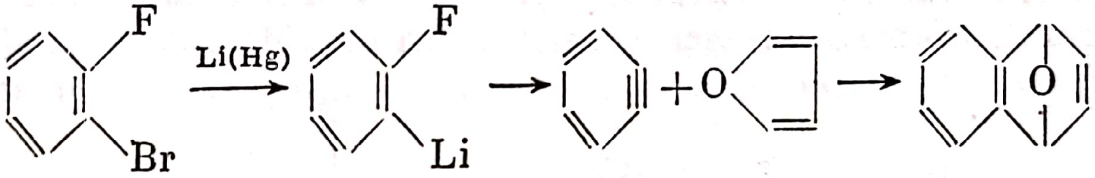
O dovadă riguroasă a apariţiei intermediarului *14* în unele substituţii nucleofile a fost adusă apoi de J. D. Roberts şi col.[44]. Aceşti autori au tratat clorbenzenul-1-^{14}C cu amidură de potasiu în amoniac lichid. Ei constată că în anilina formată poziţiile 1 şi 2 s-au echilibrat aproape perfect, fapt care nu poate fi explicat decît prin apariţia intermediarului *14*:



14

O dovadă similară a fost adusă de Huisgen şi Rist[45] în reacţia fluorbenzenului cu fenillitiu.

Dovada cea mai riguroasă a apariţiei intermediarului arinic în aceste reacţii a fost adusă de Wittig şi Pohmer[46] prin captarea benzinului cu furan:



Benzinul este un intermediar reactiv, aşa cum sînt de exemplu şi ionii de carbeniu. Spre deosebire de majoritatea ionilor de carbeniu, benzinul este suficient de stabil pentru a putea fi folosit drept reactant în numeroase reacţii de tipul cicloadiţiilor. Astfel importanţa arinilor constă nu numai în faptul că prin ele explicăm mersul unor reacţii chimice, ci şi în utilitatea lor sintetică. Se cunosc mai multe articole de ansamblu şi monografii[47,48,49] dedicate acestor probleme.

[44] J. D. ROBERTS, H. E. SIMMONS, Jr., L. A. CARLSMITH, C. W. VAUGHAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 3290 (1953).
[45] R. HUISGEN şi H. RIST, în „Naturwissenschaften", *41*, 358 (1954).
[46] G. WITTIG şi L. POHMER, în „Chem. Ber.", *89*, 1334 (1956).
[47] R. HUISGEN şi J. SAUER, în „Angew. Chem.", *72*, 91 (1960).
[48] R. HEANEY, în „Chem. Revs.", *62*, 81 (1962).
[49] R. W. HOFFMANN, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967.

Scanned with OKEN Scanner

Cicloalchina cu sistemul ciclic cel mai mic care a putut fi izolată este ciclooctina[50]. Chiar şi aceasta este puţin stabilă, izomerizîndu-se şi polimerizîndu-se cu uşurinţă. Dacă se ţine seama că cele două legături ale unui atom hibridizat *sp* trebuie să fie coliniare (vezi cap. I) aceste fapte devin uşor de înţeles. Introducerea unei triple legături în sistemul benzenului ar părea la prima vedere imposibilă. Recunoaşterea faptului[51] că acetilenei simple îi poate corespunde o formă excitată în care unghiurile de valenţă să fie de 120° (hibridizare a atomilor de carbon sp^2) (vezi fig. V. 1), desigur că a contribuit la recunoaşterea dehidrobenzenului ca o specie posibilă.

Mai tîrziu, cicloheptina, ciclohexina şi ciclopentina au putut fi identificate fără nici o ambiguitate[52,53], ca intermediari de reacţie foarte reactivi, avînd o reactivitate comparabilă cu a benzinului.

Ca şi în cazul acetilenei (fig. V.1), ne putem imagina benzinul ca rezultînd prin extragerea a doi atomi de hidrogen de la doi

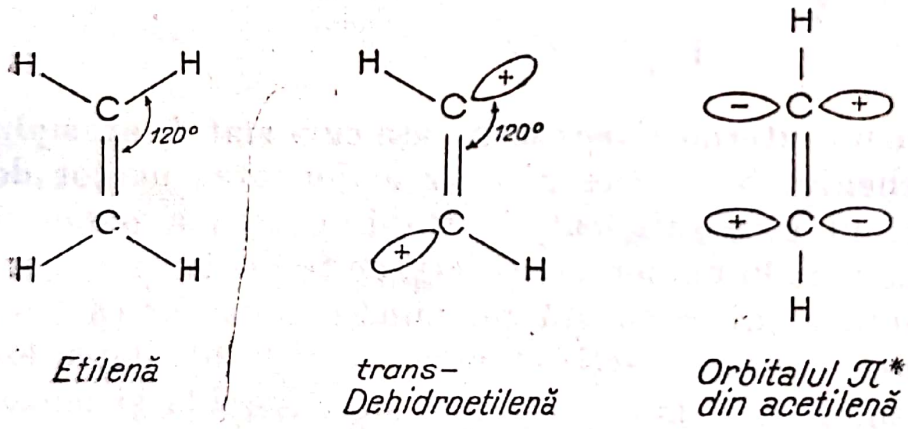
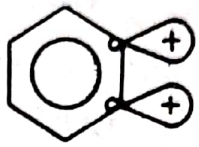


FIG. V.1
Orbitali moleculari în acetilena excitată.

[50] A. T. BLOMQUIST şi L. H. LIU, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 2153 (1953).
[51] C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 2991.
[52] G. WITTIG, în „Angew. Chem.", *74*, 479 (1962).
[53] L. K. MONTGOMERY, L. E. APPLEGATE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5305 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

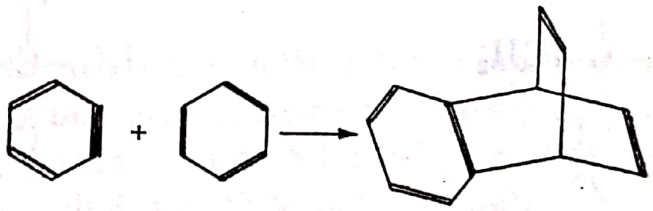
atomi de carbon vecini din molecula benzenului. Ceea ce rămîne sînt doi orbitali σ, în esenţă orbitali de legătură. Calcule mecanic cuantice[54] ale acestui sistem duc la concluzia că între atomii 1 şi 2 există o interacţiune puternică chiar dacă se consideră că lungimea legăturii este de 1,40 Å ca în benzen şi nu 1,2 Å ca în acetilenă. Legătura este în esenţă de tip acetilenic:



Această structură este în acord cu reacţiile observate ale benzinului.

4.3. REACTIVITATEA BENZINULUI. ALTE METODE DE OBŢINERE

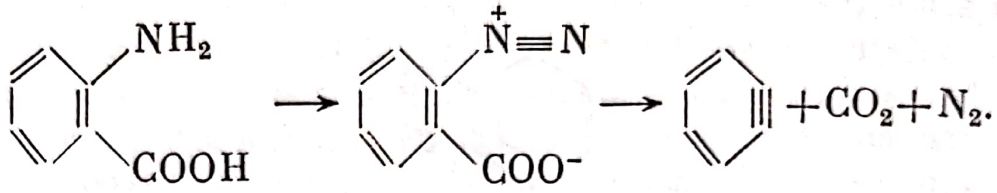
Benzinul precum şi ceilalţi arini şi heteroarini cunoscuţi dau cu uşurinţă cele mai felurite reacţii de cicloadiţie (vezi cap. XI). Reactivitatea lor este atît de mare, încît reacţionează chiar cu dienele cele mai puţin reactive, cum este de exemplu benzenul[55].



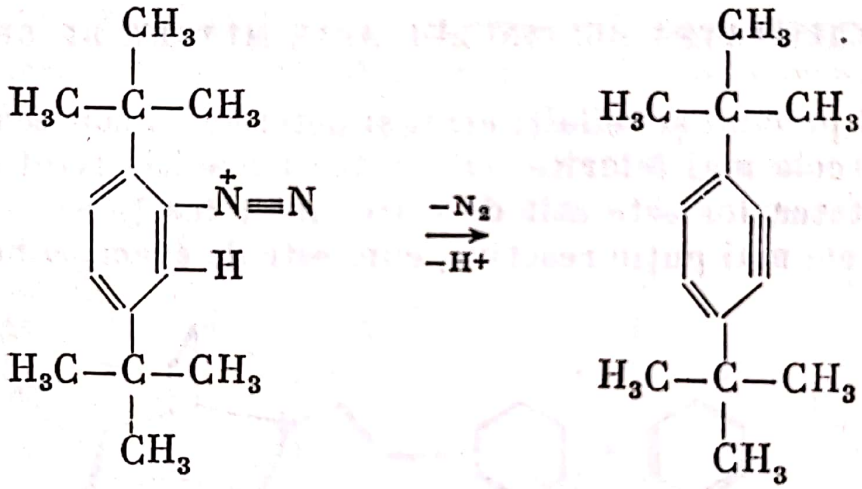
Aceste tipuri de reacţii stau la baza aplicaţiilor sintetice ale arinilor. Nu de mai mică importanţă sînt reacţiile acestora cu reactanţii nucleofii. Dat fiind multiplele lor aplicaţii[48,49], s-au căutat metode accesibile de generare a acestor intermediari. Diferitele propuneri care s-au făcut au toate la bază fragmentarea unui derivat aromatic *orto*-disubstituit în medii apro-

[54] R. HOFFMANN, A. IMAMURA şi W. J. HEBRE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1499 (1968).
[55] L. FRIEDMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3071 (1967).

tice[56,57,58,59]. Dintre aceste metode, metoda care pare a fi cea mai promiţătoare şi susceptibilă de numeroase variaţii[60] este metoda lui Friedman şi Logullo[61] care constă în diazotarea acidului antranilic într-un mediu aprotic urmată de descompunerea sării de diazoniu obţinute:



Un exemplu care ilustrează importanţa factorilor sterici în adoptarea mecanismului benzinic îl constituie descompunerea sării de diazoniu *17*[62].



17

Volumul mare al grupelor *t*-butil împiedică accesul reactantului nucleofil favorizînd astfel expulzarea protonului.

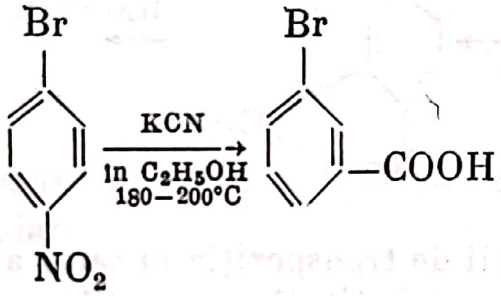
[56] G. WITTIG şi H. F. EBEL, în „Angew. Chem.“, *72*, 564 (1960).
[57] E. LE GOFF, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *84*, 3786 (1962).
[58] E. K. FIELDS şi S. MEYERSON, în „Chem. Comm.“, *1965*, 474.
[59] R. F. C. BROWN, D. V. GARDNER, J. F. W. McOMIE şi R.K. SOLLY, în „Chem. Comm.“, *1966*, 407.
[60] R. BAKER şi T. J. MURON, în „Chem. Comm.“, *1969*, 120.
[61] L. FRIEDMAN şi F. M. LOGULLO, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *85*, 1549 (1963).
[62] R. W. FRANK şi K. YANAGI, în „Tetrahedron Letters“, *1966*, 2905; în „J. Amer. Chem. Soc.“, *90*, 5814 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

În ultima vreme s-au găsit dovezi experimentale și pentru apariția în unele reacții chimice a 1,3-dehidrobenzenului (v. pag. 466) precum și a 1,4-dehidrobenzenului (v. pag. 624). Aceste specii par a fi însă mult mai puțin stabile decît 1,2-dehidrobenzenul.

5. ALTE TIPURI DE MECANISME

Există o serie de reacții de substituție nucleofilă, al căror mecanism este diferit de mecanismele discutate pînă acum. Una dintre acestea este reacția von Richter[63].



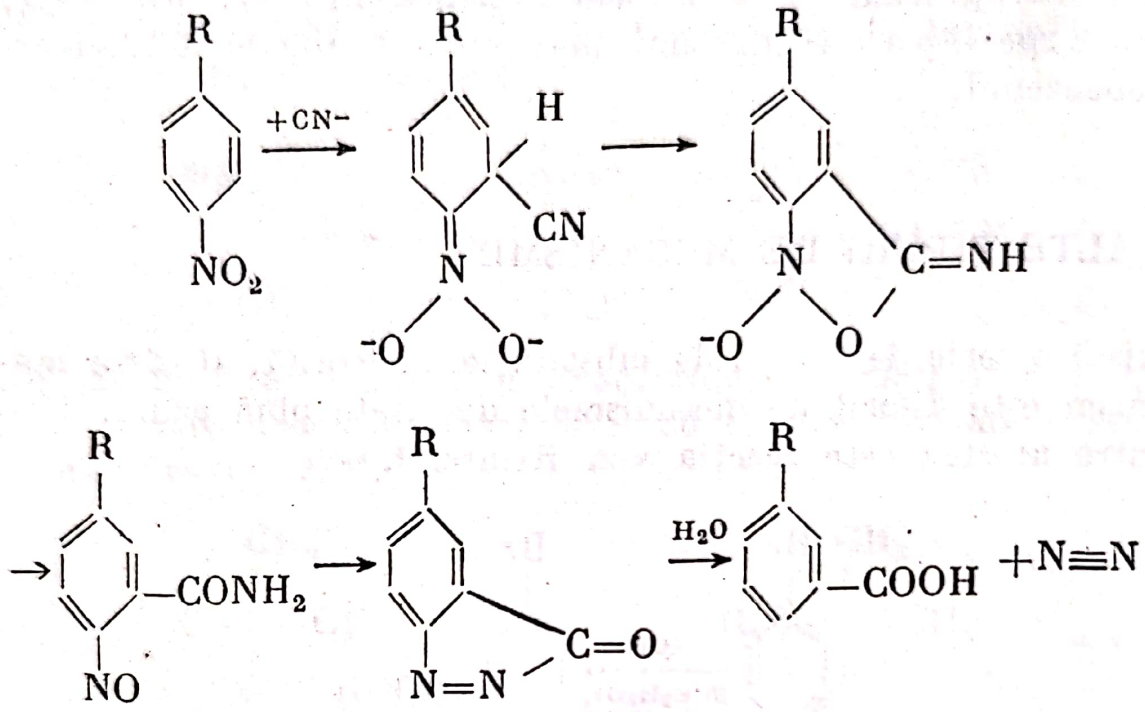
Se admite că în această reacție ionul cian produce un atac în poziția *orto* vecină grupei nitro[64,65]. Această concepție este probabil corectă, ținînd seama de faptul că reacția nu este dată de nitroderivații avînd pozițiile *orto* ocupate.

S-a constatat mai tîrziu[65a] că în reacția *p*-clornitrobenzenului alături de 46,5% acid *m*-clorbenzoic mai rezultă și cca 50% azot. Prin marcarea azotului din *p*-clornitrobenzen, a amoniacului adăugat în mediu de reacție, precum și prin marcarea izotopică

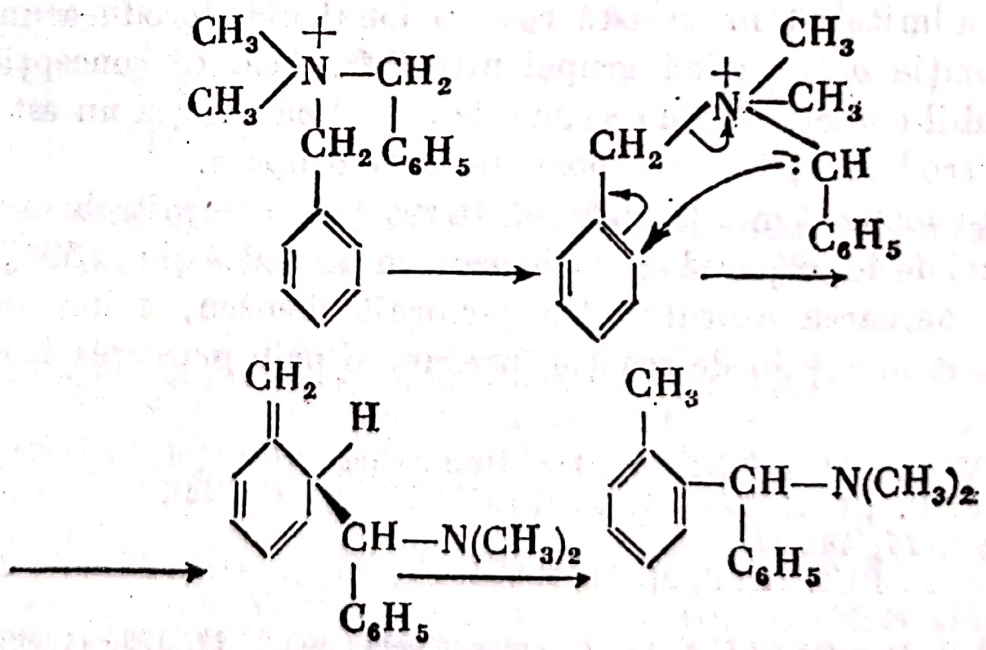
[63] V. von RICHTER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *4*, 21 (1871).
[64] J. F. BUNNETT, J. F. CORMACK și F.C. McKAY, în „J. Org. Chem.", *15*, 481 (1950.).
[65] J. F. BUNNETT, M. M. RAUHUT, în „J. Org. Chem.", *21*, 934; 939, 944 (1956).
[65a] M. ROSENBLUM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 3796 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

a oxigenului din apă, s-a reușit să se demonstreze următorul mecanism al reacției von Richter:

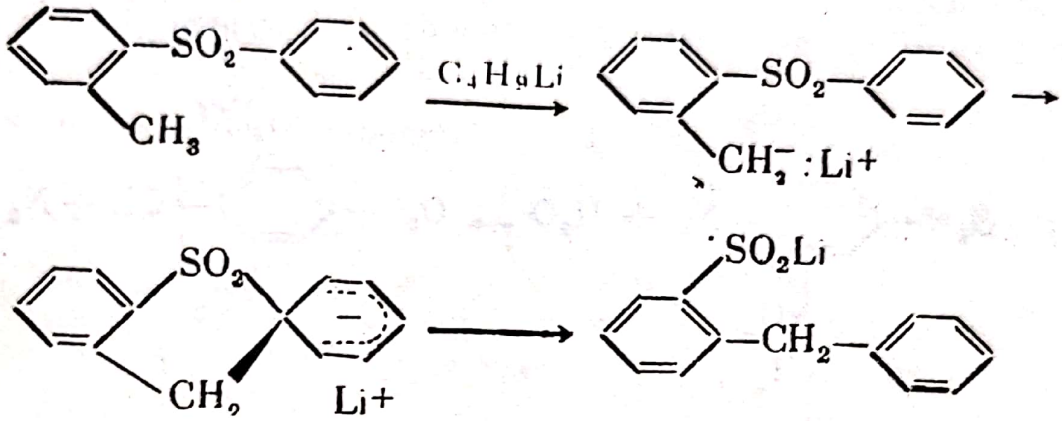


O serie de reacții de transpoziție în seria aromatică au în una dintre fazele lor o substituție nucleofilă aromatică. Astfel în



transpoziţia Sommelet[66] mecanismul de reacţie admis[67] implică atacul unui carbanion la nucleul aromatic.

Un mecanism similar are şi transpoziţia Smiles[68]. Un exemplu mai recent[69] al acestei reacţii este arătat mai jos:



6. PROBLEME

1. Se consideră următorul mecanism al substituţiei nucleofile aromatice bimoleculare:

$$ArX + Y:^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \left[Ar\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \right]^- \underset{k_2}{\overset{k_{-2}}{\rightleftharpoons}} Ar{-}Y + X:^-$$

Se cere: a) Să se deducă ecuaţia de viteză a formării produsului de substituţie ArY; b) Să se arate care va fi constanta de viteză bimoleculară observată la timpul $t = 0$; c) Să se arate cum va varia valoarea acestei constante în funcţie de valorile constantelor din schema de mai sus; d) Ce concluzii se pot trage asupra reactivităţii substratului în funcţie de: natura arilului, natura grupei X şi grupei Y, natura dizolvantului.

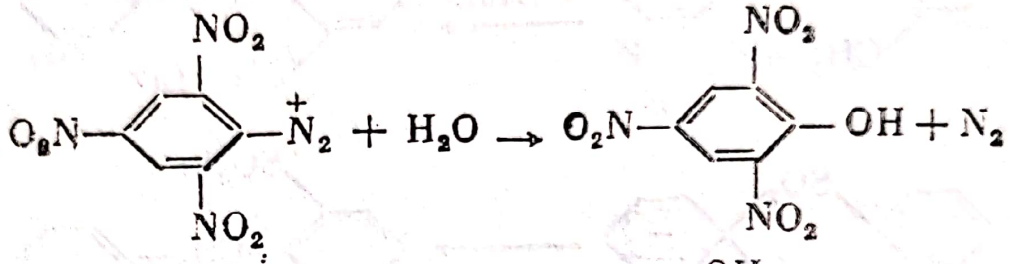
[66] M. SOMMELET, în „Compt. rend.", *205*, 56 (1937).
[67] G. WITTIG, în „Angew. Chem.", *66*, 10 (1954).
[68] L. A. WARREN şi S. SMILES, în „J. Chem. Soc.", *1931*, 914.
[69] W. E. TRUCE şi W. J. RAY Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 481 (1959).

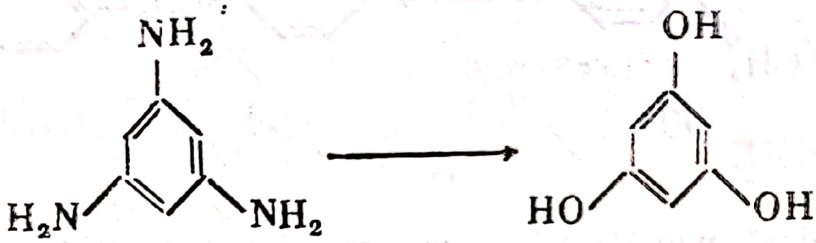
Scanned with OKEN Scanner

2. Ce mecanisme de reacţie se pot sugera pentru reacţiile:

a) $C_6H_5\overset{+}{N}_2 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2 + H^+$

b) $C_6H_5\overset{+}{N}_2 + CH_3-CHT-OH \longrightarrow C_6H_5-T + CH_3CHO$
(mediu tamponat cu CH_3COONa)

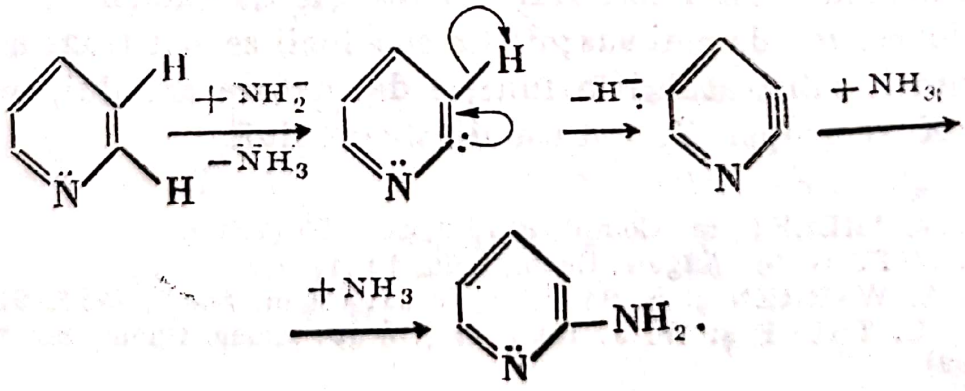
c) 

d) 

3. Considerîndu-se reacţia ionului trifenilmetil cu combinaţia sodată a dipivaloilmetanului (vezi p. 306) se cere:
a) Să se formuleze toţi produşii de reacţie care ar fi de aşteptat să rezulte; b) Să se arate cum are loc formarea produsului de reacţie; c) Să se arate ce analogii există între această reacţie şi transpoziţia Sommelet (vezi p. 319).

4. Cum se explică formarea rezorcinei ca produs secundar în topitura alcalină a acidului benzensulfonic?

5. Reacţia Cicibabin ar putea decurge prin intermediul unui heteroarin:

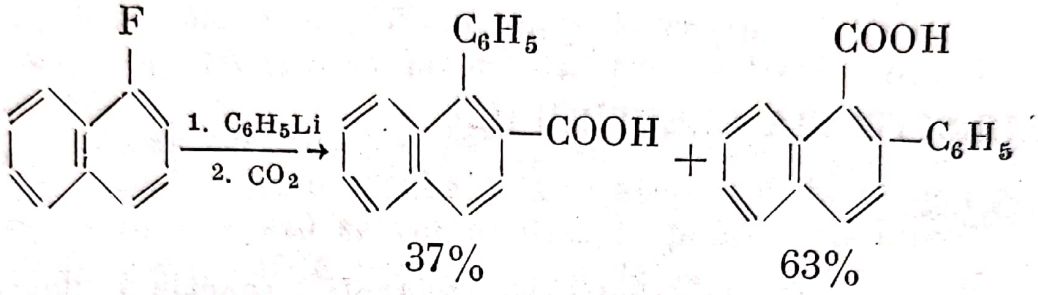


Ce dovezi experimentale se pot sugera pentru confirmarea sau infirmarea unui asemenea mecanism?

6. Cum se poate explica faptul că grupa nitrozo este o grupă activantă mai bună decît grupa nitro?

7. Hidroliza 2,4-dinitroclorbenzenului la 2,4-dinitrofenol se face în soluție apoasă de carbonat de potasiu. De ce nu se preferă hidroliza cu hidroxid de potasiu?

8. Să se discute rapoartele produșilor în reacția:



Scanned with OKEN Scanner

B. SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ

Introducere

Se numește reacție de substituție electrofilă reacția de deplasare a unei grupe deficitare în electroni Z dintr-un substrat RZ cu ajutorul unui reactant electrofil, E^+

$$E^+ + R-Z \longrightarrow RE + Z^+. \qquad (1)$$

După natura atomului de carbon care suferă atacul electrofil, reacțiile de substituție electrofilă se pot împărți în trei mari grupe:

a. Reacții de substituție electrofilă la carbonul aromatic.
b. Reacții de substituție electrofilă la carbonul saturat.
c. Reacții de substituție electrofilă la carbonul nesaturat.

Ca și în cazul substituției nucleofile, substituția electrofilă poate decurge în mare după două scheme de reacții diferite: un proces bimolecular (SE2), în care reactantul electrofil reacționează direct cu substratul (1), și un proces unimolecular (SE1), în care intermediar apar carbanioni (2):

$$R-Z \overset{\text{încet}}{\rightleftharpoons} R:^- + Z^+ \qquad (2a)$$

$$R:^- + E^+ \overset{\text{rapid}}{\longrightarrow} RE. \qquad (2b)$$

Amîndouă tipurile de procese sînt cunoscute.

În procesul bimolecular (SE2), ca și în cazul substituției nucleofile, natura hibridizării atomului de carbon care suferă

Scanned with OKEN Scanner

atacul joacă un rol hotărîtor asupra modului cum se desfac și se refac legăturile în cursul reacției. Mecanismul bimolecular (SE2) la un carbon saturat decurge după o schemă foarte apropiată mecanismului SN2, formarea noii legături și ruperea vechii legături fiind un proces sincron. Noua legătură va lua naștere pe seama electronilor vechii legături. Mecanismul bimolecular (SE2) la un atom de carbon aromatic sau alchenic care își poate schimba hibridizarea pe parcursul reacției de la sp^2 la sp^3 face posibilă apariția de intermediari identificabili, diferențiind astfel mecanismele la cele două clase de compuși. Această particularitate am găsit-o și la substituția nucleofilă bimoleculară aromatică.

Mecanismul carbanionic (SE1) nu diferă în trăsăturile sale caracteristice cu natura hibridizării atomului de carbon atacat.

În cele ce urmează se vor analiza în primul rînd reacțiile de substituție electrofilă bimoleculară la compușii aromatici împreună cu unele reacții înrudite ale alchenelor. Capitolul următor se va ocupa de substituția electrofilă la carbonul saturat. Reacțiile SE1 ale derivaților aromatici și alchenici, mai puține la număr, vor fi tratate împreună cu reacțiile de același tip ale compușilor saturați (cap. VII).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

Substituția electrofilă aromatică

1. EXEMPLE DE REACȚII

Cele mai frecvente și variate reacții ale nucleului aromatic sînt reacțiile de substituție electrofilă, aceste reacții fiind și cele mai intens studiate[1-8].

În multe reacții de substituție electrofilă este deplasat un proton, ca de exemplu:

reacții de schimb izotopic: $D^+ + ArH \rightarrow ArD + H^+$ (3)

reacții Friedel-Crafts.

— de alchilare: $R^+ + ArH \rightarrow ArR + H^+$ (4)

— de acilare: $RCO^+ + ArH \rightarrow ArCOR + H^+$ (5)

reacții de nitrare: $NO_2^+ + ArH \rightarrow ArNO_2 + H^+$ (6)

reacții de halogenare: $X^+ + ArH \rightarrow ArX + H^+$ (7)

reacții de cuplare: $Ar'N_2^+ + ArH \rightarrow ArN = NAr' + H^+$ (8)

reacții de sulfonare: $SO_3 + ArH \rightarrow ArSO_3^- + H^+$ (9)

reacții Kolbe-Schmitt: $CO_2 + ArH \rightarrow ArCO_2^- + H^+$ (10)

reacții de mercurare: $HgX^+ + ArH \rightarrow ArHgX + H^+$ (11)

reacții de nitrozare: $NO^+ + ArH \rightarrow ArNO + H^+$ (12)

Scanned with OKEN Scanner

Importanța tehnică[1-3] deosebită a acestor tipuri de reacții este bine cunoscută. Nu mai puțin importante sînt reacțiile de substituție electrofilă în care grupa deplasată este diferită de hidrogen. Dintre acestea, unele sînt inversul reacțiilor de mai sus, iar altele prin natura lor sînt strîns legate de acestea. Drept exemplu pot servi:

reacții de dezalchilare: $H^+ + ArR \rightarrow ArH + R^+$ (13)

reacții de nitrare: $NO_2^+ + ArR \rightarrow ArNO_2 + R^+$ (14)

reacții de cuplare: $Ar'N_2^+ + ArCO_2^- \rightarrow ArN = NAr' + CO_2$ (15)

reacții de desulfonare: $H^+ + ArSO_3^- \rightarrow ArH + SO_3$ (16)

reacții de desililare: $H^+(X^-) + ArSiR_3 \rightarrow ArH + R_3SiX$ (17)

etc.

O serie de reacții ale alchenelor sînt foarte asemănătoare, prin condițiile de reacție folosite și natura produșilor obținuți, cu reacțiile de substituție electrofilă aromatică[4-6, 9, 10], de exemplu:

[1] P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, McGraw Hill, New York, 1947.

[2] K. VENKATAROMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. I, Academic Press, New York, 1952.

[3] Vezi Industrial and Engineering Chemistry „Annual Reviews on Unit Processes".

[4] G. A. OLAH, edit., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. I, *General Aspects*, Interscience Publishers, New York, 1963.

[5] G. A. OLAH, edit. *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. II, *Alkylation*, Interscience Publishers, New York, 1964.

[6] G. A. OLAH, edit., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. III, *Acylation*, Interscience Publishers, New York, 1964.

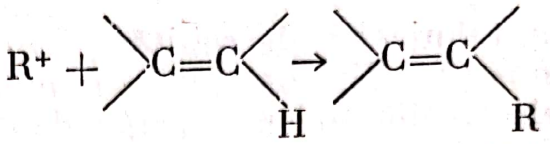
[7] P. B. D. DE LA MARE și J. H. RIDD, *Aromatic Substitution*, Butterworth and Comp., 1959.

[8] Vezi a) C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* Ithaca, New York, 1953, cap. VI, Ed. a II-a, 1969, p. 266; b) E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Rinehart and Winston, New York, 1959, cap. 11; c) J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1962, cap. 16.

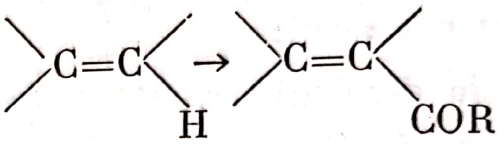
[9] B. T. BROOKS, C. E. BOORD, S. S. KURTZ și L. SCHMERLING, edit. *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Reinhold, Publ. Coorp., New York, 1955.

[10] S. PATAI, *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, New York, 1964.

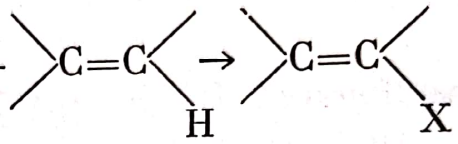
Scanned with OKEN Scanner

reacţii de alchilare:  (18)

(+ produşi de adiţie)

reacţii de acilare:  (19)

(+produşi de adiţie)

reacţii de halogenare:  (20)

(+ produşi de adiţie) etc.

Înrudirea dintre mecanismul substituţiei aromatice şi mecanismul reacţiilor alchenelor a fost semnalată încă înaintea apariţiei teoriei electronice[11] şi corect formulată de Pfeiffer şi Wizinger[12] în 1928. Înainte de tratarea acestor mecanisme este necesar să discutăm o serie de particularităţi ale substituţiei electrofile aromatice, particularităţi care impun o anumită metodică în studiul acestora.

2. PARTICULARITĂŢILE SUBSTITUŢIEI ELECTROFILE AROMATICE

2.1. REACTANT ELECTROFIL

Una dintre particularităţile substituţiei electrofile aromatice este legată de reactantul electrofil. Dacă în substituţia nucleofilă se poate cunoaşte cu exactitate specia care produce atacul nucleofil şi concentraţia în care aceasta apare în mediul de reacţie, în substituţia electrofilă aromatică, cu foarte puţine excepţii, reactantul electrofil nu preexistă; el se formează prin reacţii premergătoare, reversibile sau ireversibile, din specia introdusă iniţial

[11] J. THIELE, în „Liebigs Ann. Chem.", *306*, 87 (1898).
[12] P. PFEIFFER şi R. WIZINGER, în „Liebigs Ann. Chem.", *461*, 132 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

în reacție. Din această cauză în multe reacții de substituție aromatică nu se poate stabili *a priori* caracterul electrofil al reacției. Orice studiu de mecanism al substituției aromatice trebuie să înceapă prin stabilirea caracterului electrofil al substituției.

O complicație în plus constă în aceea că prin reacțiile premergătoare substituției aromatice propriu-zise pot lua naștere mai multe specii reactive, *electrofili* (E^+) și *purtători electrofili* (E—Y), primii fiind desigur cei mai reactivi. Aceasta implică stabilirea prin studiu sistematic a *speciei care produce atacul electrofil.* În tabelul VI.1 sînt dați mai mulți electrofili cu o parte din purtătorii electrofili corespunzători, așezați în ordinea reactivității lor.

TABELUL VI. 1

Electrofili și purtători electrofili

Nr. crt.	Tipul de reacție	Reactant electrofil	Purtător electrofil a)
1.	Schimb izotopic	H^+ (D^+,T^+)	AH (AD etc.)
2.	Alchilare Friedel-Crafts	R^+	R^+X^-; $\overset{\delta+}{R}—X\rightarrow\overset{\delta-}{M}X_n$
			$R—\overset{+}{O}R'$; $R—X$ (L)
3.	Acilare Friedel-Crafts	RCO^+	RCO^+X^-; $\overset{\delta+}{R}CO—X\rightarrow\overset{\delta-}{M}X_n$
			$RCO—\overset{+}{O}R'$; RCOX (L)
4.	Nitrare	NO_2^+	$NO_2^+X^-$; $NO_2\overset{+}{O}H_2$; NO_2X
			NO_2ONO_2; NO_2OH
5.	Halogenare	X^+	$X\overset{+}{O}H_2$; $\overset{\delta+}{X}—X\rightarrow\overset{\delta-}{M}X_n$
			X—A; X—X
6.	Sulfonare	SO_3	$SO_3\overset{+}{O}H_2$; $H_2S_2O_7$; H_2SO_4

a) Prescurtări: A=anionul unui acid; L=acid Lewis sau proton; X=atom de halogen M=cation metalic.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. SUBSTRATUL AROMATIC

2.2.1. Efecte de orientare

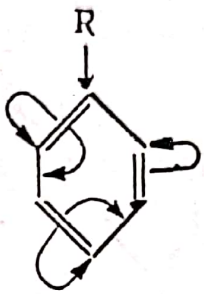
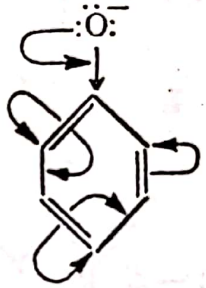
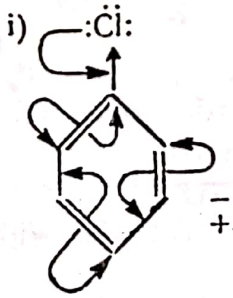
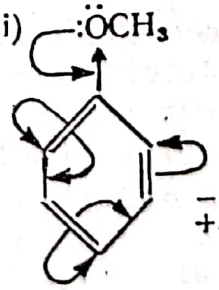
Într-un derivat aromatic sînt de obicei mai mulţi atomi de hidrogen substituibili. În cazul benzenului, cei şase atomi de hidrogen se pot înlocui cu egală probabilitate. S-a observat încă de foarte multă vreme că substituentul preexistent în nucleul aromatic dirijează intrarea în moleculă a noului substituent, unii dintre ei orientînd substituţia în poziţiile *orto-para* (substituenţi de ordinul întîi) iar alţii în poziţiile *meta* (substituenţi de ordinul doi). Hollemann[13] a fost primul care a atras atenţia că între tipul de orientare (*orto-para* sau *meta*) şi reactivitatea în substituţia electrofilă există o strînsă legătură; substituenţii care orientează *orto-para* — fiind asociaţi cu o reactivitate mărită faţă de benzen iar substituenţii care orientează în *meta* — dezactivînd nucleul aromatic. Această interdependenţă între orientare şi reactivitate arată că efectele de orientare sînt legate de mecanismul prin care este atacat atomul de carbon aromatic. Este astăzi înţeles faptul că efectele de orientare şi reactivitate în substituţia aromatică nu pot fi explicate decît prin caracterul electrofil al reacţiei.

Un substituent preexistent în moleculă poate influenţa repartiţia electronilor în nucleul aromatic prin două efecte: un efect inductiv (I) transmisibil prin orice fel de catenă şi un efect de conjugare (E) transmisibil numai prin duble legături. Din caracterul electrofil al reacţiei rezultă că substituenţii respingători de electroni vor mări reactivitatea globală a nucleului (în comparaţie cu a benzenului), dar preferenţial reactivitatea poziţiilor *orto* şi *para*, iar substituenţii atrăgători de electroni vor dezactiva toate poziţiile, dar preferenţial poziţiile *orto* şi *para*, substituţia decurgînd în consecinţă în *meta*. Un caz interesant îl prezintă substituenţii la care efectele inductive şi de conjugare sînt antagoniste ($-I$, $+E$). Dacă efectul inductiv este puternic atrăgător de electroni ($-I$), acesta se va resimţi în reactivitate; efectul de conjugare $+E$ putîndu-se produce şi la cererea reactantului va putea prima în ceea ce priveşte orientarea. Aceste consideraţii sînt în acord perfect cu observaţiile practice (vezi tabelul VI.2 şi secţiunea VI.3).

[13] A. F. HOLLEMANN, *Die Direkt Einführung von Substituenten n den Benzolkern*, Veit, Leipzig, 1910.

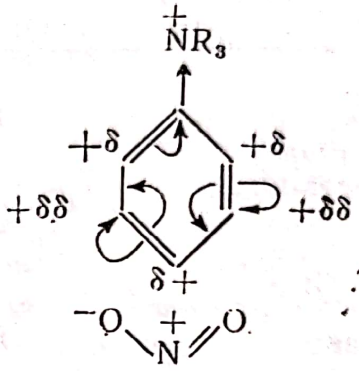
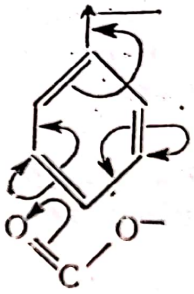
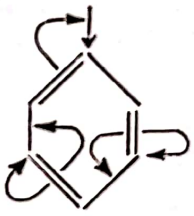
TABELUL VI. 2

Efectele electronice ale substituenților asupra orientării și reactivității în substituția aromatică

Ordinul substituentului	Efectul electronic[a)]	Exemple și mecanisme	Efecte asupra orientării	Efecte asupra reactivității
Substituenți de ordinul I (grupe alchil, grupe saturate în general, grupe posedînd la atomul direct legat de nucleul aromatic electroni π și *p*)	$+I$		*o*, *p*	activare
	$+I;+E$		*o*, *p*	activare puternică
	$-I;+E$	i)  $-I$ puternic $+E$ slab	*o*, *p*	dezactivare
		ii)  $-I$ slab $+E$ puternic	*o*, *p*	activare

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabelul VI. 2)

Ordinul substituentului	Efectul electronic[a)]	Exemple și mecanisme	Efecte asupra orientării	Efecte asupra reactivității
Substituenți de ordinul II (grupe nesaturate, atomi direct legați de nucleul aromatic posedînd o sarcină pozitivă)	$-I$		*m*	dezactivare
	$-I; +E$		*m*	dezactivare
	$+I; -E$		*m* sau *o*, *p*	dezactivare sau activare

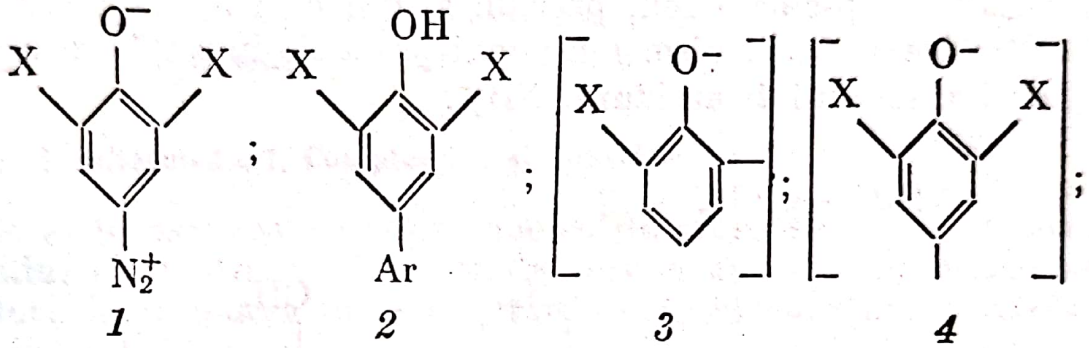
a) I=efect inductiv; E=efect de conjugare.

Tipul de orientare constituie și astăzi argumentul principal în demonstrarea caracterului electrofil al reacției. După cum s-a arătat, în substituția nucleofilă aromatică tipul de orientare este inversat. Orientarea în substituția homolitică aromatică (vezi cap. X) diferă de asemenea.

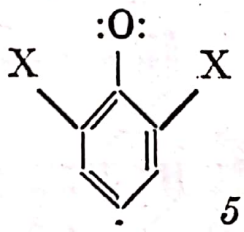
Importanța considerării efectelor de orientare în atribuirea caracterului electrofil al unei substituții aromatice este subliniată de următoarele exemple din literatura mai nouă:

Scanned with OKEN Scanner

a. Descompunerea termică a 3,5-dihalobenzen-1,4-diazooxizilor[14], *1*, în benzen sau derivaţi de benzen, duce la formarea de derivaţi ai 4-hidroxibifenilului, *2*, (ArH = solvent), precum şi la copolimeri ai unităţilor structurale *3* şi *4*. S-a sugerat pentru această reacţie un mecanism radicalic, în care intermediarul ar fi diradicalul *5*. Studiindu-se mai tîrziu[15] descompunerea acestor derivaţi, într-o mare varietate de solvenţi aromatici, în condiţii în care rezultă numai produşi de tip *2*, s-a constatat că în bifenilii obţinuţi restul derivatului benzendiazoxidului intră în hidrocarbura aromatică (solvent) în anumite poziţii, determinate de substituenţii existenţi.

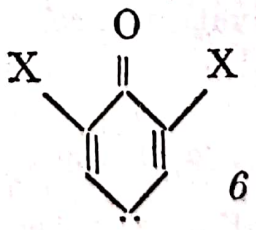


1 *2* *3* *4*



5

Astfel, dacă se lucrează în anisol, substituţia decurge *o-p* cu creşterea reactivităţii, în halogenobenzeni *o-p* cu dezactivare, iar în benzoat de metil şi benzonitril în *m* cu dezactivare. Aceste fapte indică o substituţie electrofilă şi nu radicalică a nucleului aromatic, în care electrofilul este carbena *6*:



6

[14] M. J. S. DEWAR şi A. N. JAMES, în „J. Chem. Soc.“, *1958*, 917, 4265.

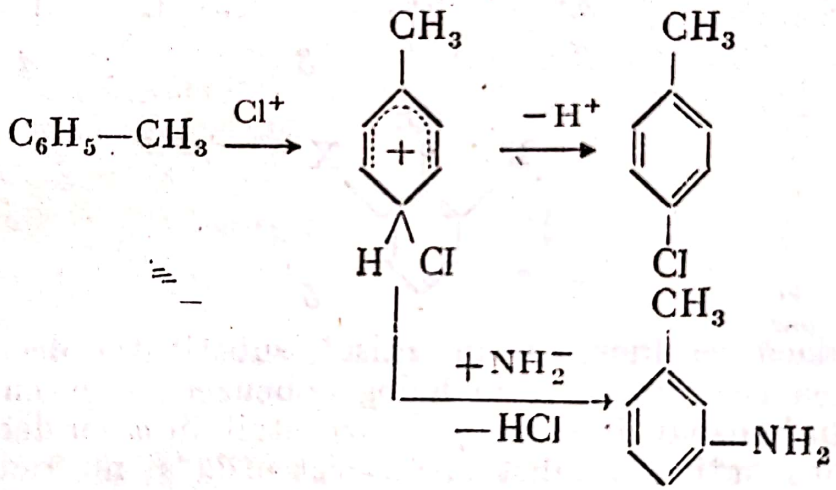
[15] M. J. S. DEWAR şi K. NARAYANASWAMI, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *86*, 2422 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

b. Iodurarea hidrocarburilor aromatice se poate face cu iod în acid acetic în prezență de acid peracetic[16]. Aceste condiții ar indica o reacție radicalică, deoarece se știe că molecula de iod se descompune cu ușurință în atomi de iod și că peracizii sînt inițiatori de radicali liberi (vezi cap. X). Efectele de orientare indică însă o reacție electrofilă, în acord cu rezultatele cinetice obținute[16].

c. Toluenul poate fi aminat cu cloramină în prezență de $AlCl_3$[17]. Natura catalizatorului ar sugera o reacție electrofilă. Totuși aminarea dă numai *m*-toluidină. Din faptul că în reacție mai rezultă și *p*-clortoluen, precum și din alte indicii se consideră[18, 19] că un mecanism mult mai probabil implică un atac nucleofil al ionului de amidură, NH_2^-.

$$NH_2Cl \longrightarrow NH_2^- + Cl^+$$

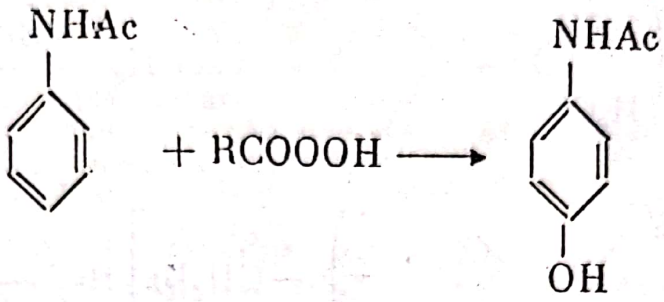


d. Prin oxidarea derivaților aromatici cu peracizi se obțin fenoli. Natura reactantului ar putea indica o reacție radicalică.

[16] Y. OGATA și K. AOKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6187 (1968).
[17] P. KOVACIC, R. M. LANGE, J. L. FOOTE, C. T. CORALSKI, J. J. HILLER, Jr., și J. A. LEVISKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1650 (1964).
[18] P. KOVACIC, J. A. LEVISKY, C. T. GORALSKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 100 (1966).
[19] P. KOVACIC și J. F. GORMISH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3819 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

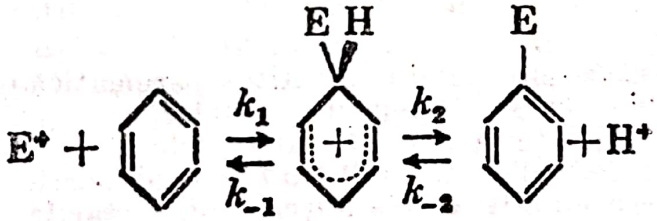
Din efectele de orientare observate, precum și din alte indicii rezultă însă că reacția este o substituție electrofilă[20,20a].



Alte aspecte legate de orientarea în substituția aromatică electrofilă vor fi discutate în secțiunea 3.

2.2.2. Intermediari. Complecși σ și complecși π

Ca și în cazul substituției nucleofile aromatice, atacul reactantului electrofil la un atom de carbon cu hibridizare sp^2 poate duce la formarea unui intermediar *7*, în care hibridizarea devine sp^3.



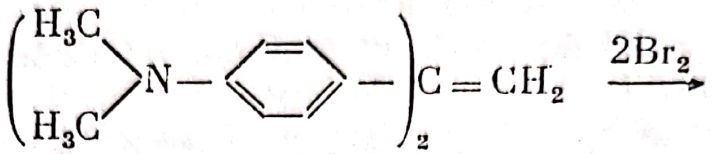
7

Prima propunere referitoare la natura intermediarului în substituția aromatică electrofilă aparține lui Pfeiffer și Wizinger[12]. Acești autori, reluînd lucrări mai vechi cu privire la halogenarea 1,1-diariletenelor substituite cu grupe donoare de electroni în nucleul aromatic[21], au reușit să demonstreze că în cazul 1,1-bis (*p*-dimetilamino)-etenei, *8*, în locul unui produs normal de adiție se obține un derivat cu caracter de sare, *9*,

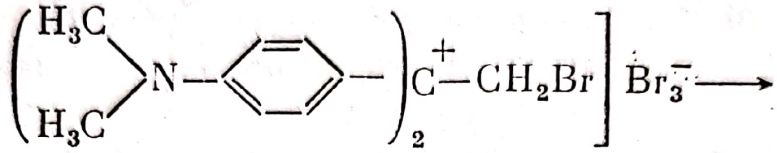
[20] D. JERINA, J. DALY, W. LANDIS, B. WITKOP și S. UDENFRIEND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3347 (1967).
[20a] H. HART, în „Accounts Chem. Res.", *4*, 337 (1971)
[21] L. GATTERMANN, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *22*, 1131 (1889).

Scanned with OKEN Scanner

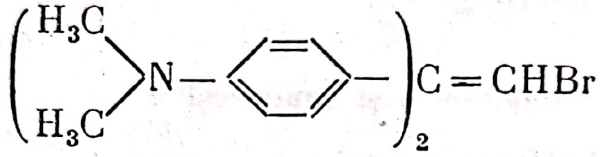
al cărui cation poate trece în produsul de substituție *10*, prin expulzarea unui proton:



8



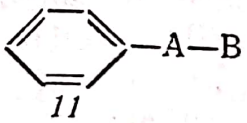
9



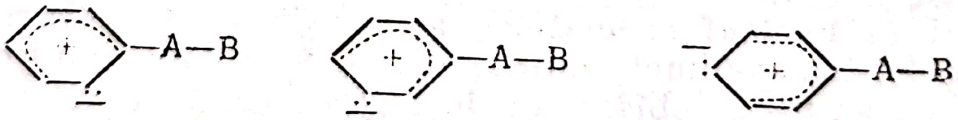
10

S-a admis din acestea că și substituția nucleului aromatic ar putea decurge printr-un mecanism similar, reprezentat de ecuația (21).

Tratînd problema reactivității în substituția aromatică prin metoda simplă a orbitalilor moleculari, Wheland[22] consideră că speciile de tip *7* sînt stări de tranziție și nu intermediari. În calcule admite că energia de activare a substituției unui derivat aromatic de tip *11* este proporțională cu diferența de energie electronică π între starea inițială, *11*, și stările de tranziție, *11'*. Pentru a nu introduce în calcul complicațiile legate de electrofil consideră drept model pentru stările de tranziție structurale *11' a*—*11' c* rezultate prin localizarea a doi electroni în pozițiile în care se produce atacul electrofilului E^+.



11



a *b* *c*

11'

[22] G. W. WHELAND, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *64*, 900 (1942).

Determinanţii seculari ai derivatului iniţial, *11*, se alcătuiesc considerîndu-se că integralele de întrepătrundere S_{ij} a doi atomi apropiaţi sînt diferite de zero şi proporţionale cu β (vezi p. 53), iar pentru atomii mai depărtaţi sînt nule. Determinanţii seculari ai stărilor de tranziţie *11'* sînt daţi din determinanţii seculari ai derivatului aromatic iniţial, *11*, prin suprimarea rîndului şi coloanei corespunzătoare atomului de carbon atacat.

Prin rezolvarea ecuaţiilor secularе şi calcularea diferenţelor de energie se obţine în general un acord bun cu experienţa în ceea ce priveşte reactivitatea şi orientarea la o serie de derivaţi aromatici.

Brown şi Brady[23] consideră speciile de tip *7* drept intermediari efectivi, corespunzînd unui minim în diagrama de energie potenţială. Denumirea propusă de ei pentru aceşti intermediari este de complecşi σ, pentru a accentua asupra formării unei legături σ între electrofil şi derivatul aromatic. Denumiri alternative sînt de intermediari Wheland, sau ioni de benzeniu (v. pag. 267).

O primă dovadă în sprijinul formării complecşilor a fost adusă prin studierea efectelor izotopice cinetice. Astfel dacă substituţia aromatică ar decurge într-o singură etapă în care noua legătură se formează concomitent cu ruperea vechii legături, viteza de reacţie ar trebui să depindă de tăria legăturii C—H şi deci la înlocuirea hidrogenului cu deuteriu sau tritiu ar trebui să se observe un efect izotopic cinetic (k_H/k_T sau $k_H/k_D > 1$). Dacă substituţia decurge prin intermediarul *7*, sînt posibile două situaţii: a) $k_1 \ll k_2$: nu apar efecte izotopice; b) $k_1 \gg k_2$: apar efecte izotopice. Variaţia energiei potenţiale în funcţie de coordonatele reacţiei, pentru aceste trei situaţii, este redată în fig. VI.1.

Melander[24] a demonstrat că nitrarea şi halogenarea în cazul derivaţilor aromatici conţinînd legături C—T nu prezintă efect izotopic; sulfonarea în schimb prezintă. Observaţii similare au fost făcute mai tîrziu şi în cazul derivaţilor aromatici deuteraţi[25,26].

S-a tras de aici concluzia că nitrarea şi halogenarea ar putea fi reprezentate într-o diagramă de energie potenţială printr-o

[23] H. C. BROWN şi J. D. BRADY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 3570, (1952).
[24] L. MELANDER, în „Nature", *163*, 559 (1949); „Arkiv. Kemi", *2*, 213 (1950).
[25] W. M. LAUER şi W. E. NOLAND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 3689, (1953).
[26] T. G. BONNER, F. BOWYER şi G. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1953*, 2650.

Scanned with OKEN Scanner

curbă de tip *B*, în care intermediarul rezultă în etapa lentă determinantă de viteză, iar sulfonarea printr-o curbă de tip *C*, în care etapa lentă ar fi expulzarea protonului (vezi fig. VI.1).

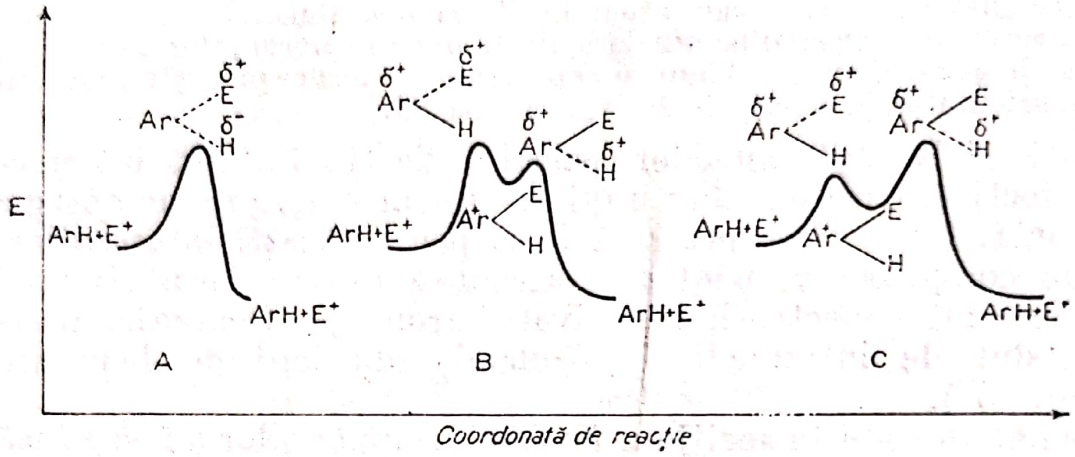


FIG. VI.1
Reprezentarea într-o diagramă de energie potențială a mersului unei substituții electrofile aromatice: A) deplasare directă; B) formare de complex în etapa lentă; C) formare de complex în etapa rapidă.

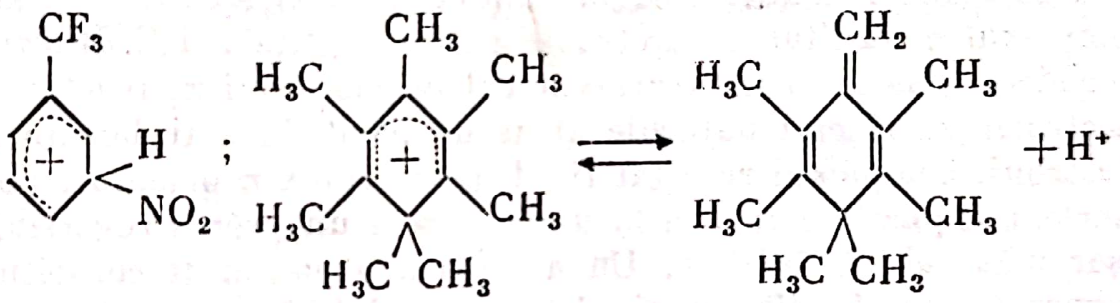
Studii recente au demonstrat însă că prezența efectului izotopic cinetic poate fi determinată și de creșterea constantei k_{-1} din mecanismul de reacție (21) (decăderea intermediarului de reacție în reactanții inițiali mai rapidă decît decăderea în produșii de reacție). Creșterea constantei k_{-1} în raport cu k_{-2} este determinată de substituenți voluminoși vecini centrului de reacție care interferă cu X în intermediarul *7*. Stabilizarea acestuia prin eliminarea lui X^+ (grupă mai voluminoasă decît H^+) va fi astfel favorizată. Introducerea de grupe adecvate în nucleul aromatic a permis observarea efectelor izotopice și în reacțiile în care acestea nu fuseseră observate inițial, și anume în halogenare[27,28] și nitrare[29].

Înainte de a se fi demonstrat apariția efectelor izotopice cinetice ca rezultat al creșterii lui k_{-1}, s-a argumentat[30] că observarea acestora, în reacția de sulfonare, de exemplu, nu este compatibilă cu formarea unui interme-

[27] E. BACIOCCHI, G. ILLUMINATI, G. SLEITER și F. STEGEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 125 (1967).
[28] J. E. DUBOIS și R. UZAN, în „Tetrahedron Letters", *1965*, 309.
[29] P. C. MYHRE și M. BENG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1569 (1966).
[30] G. S. HAMMOND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 334 (1955).

diar. Într-adevăr, acesta ar trebui să treacă în produsul de substituţie printr-o reacţie exotermă şi deci conform postulatului lui Hammond[30] starea de tranziţie a acestei etape ar trebui să fie similară stării iniţiale (intermediar). Prin aceasta, legătura C—H nu ar fi mai extinsă în starea de tranziţie decît în intermediar şi astfel efectul izotopic cinetic nu ar trebui să apară. În realitate, în sulfonare efectul izotopic cinetic este determinat de valoarea constantei k_{-1} mare, fapt indicat şi de reversibilitatea reacţiei.

Demonstrarea categorică a intervenţiei intermediarilor de tip *7* în substituţia aromatică electrofilă a fost adusă de Olah şi col.[31,32,33,34] prin izolarea şi studierea directă a acestora. S-a dovedit că intermediarii sînt cationi pentadienici stabilizaţi prin conjugare internă. Astfel cationul *12* obţinut din trifluormetilbenzen şi borofluorură de nitroniu[32] este stabil la temperatura de —50°; la temperaturi mai ridicate se descompune însă în produsul de substituţie aromatică corespunzător. La fel se comportă şi alţi cationi de acelaşi tip.



12 *13* *14*

Un ion pentadienic foarte stabil, *13*, a fost obţinut de Doering[35] la metilarea exhaustivă a metilbenzenilor în prezenţă de clorură de aluminiu. Ionul *13* nu se poate aromatiza; prin pierderea unui proton el trece în triena *14*.

Formarea complecşilor σ în substituţia electrofilă aromatică este comparabilă cu formarea complecşilor Meisenheimer în

[31] G. A. OLAH şi M. W. MEYER, în citat[4], p. 623.
[32] G. A. OLAH, în citat[4], p. 751.
[33] G. A. OLAH şi S. J. KUHN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 6535, 6540, 6541 (1958).
[34] G. A. OLAH şi S. J. KUHN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2380 (1960).
[35] W. von DOERING, M. SAUNDERS, H. G. BOYTON, H. W. EARHART, E. F. WADLY, W. R. EDWARDS şi G. LABER, în „Tetrahedron", *4*, 178 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

substituția nucleofilă aromatică. Deși ar părea că cele două substituții au mecanisme asemănătoare, există totuși o diferență de principiu care constă în modul diferit de atac al celor doi reactanți (nucleofil și electrofil) asupra nucleului aromatic. Un reactant nucleofil va fi respins de norul de electroni π aromatici, astfel că apropierea lui de nucleul aromatic va trebui să coincidă cu localizarea electronilor π în sensul cerut de formarea complexului. Prin aceasta, formarea complexului Meisenheimer este un proces direct. În schimb, la formarea complexului σ, reactantul electrofil este atras de norul de electroni π. Inițial, legătura dintre electrofil și compusul aromatic poate fi slabă, fără a modifica esențial repartiția inițială a electronilor π[36]. Un asemenea complex se numește *complex* π. Aceștia au fost propuși inițial de Dewar[37,38] pentru a explica unele reacții ale alchenelor și compușilor aromatici. În această concepție în care se admite modificarea minimă a repartiției electronilor, complexul π rezultat nu ar trebui să fie orientat. H.C. Brown[39] consideră însă că o dată atins norul de electroni π, reactantul electrofil va fi mai puternic atras de pozițiile mai bogate în electroni, complexul rezultat fiind un complex π orientat. Formarea complecșilor π este în unele cazuri un proces reversibil, ușor măsurabil[39,40,41,42,43]. Un asemenea exemplu îl constituie formarea complecșilor π ai alchenelor și hidrocarburilor aromatice cu ioni de argint sau halogen. Pentru formularea complecșilor cu halogeni se folosesc formule de tip *15a*, *15b* cores-

[36] A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory*, John Wiley, New York, 1961, p. 199.

[37] M. J. S. DEWAR, în „J. Chem. Soc.", 1946, 406.

[38] M. J. S. DEWAR, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford, University Press, New York, 1949.

[39] H. C. BROWN și H. JUNGK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5579 (1955).

[40] S. WINSTEIN și H. J. LUCAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *60*, 836 (1938).

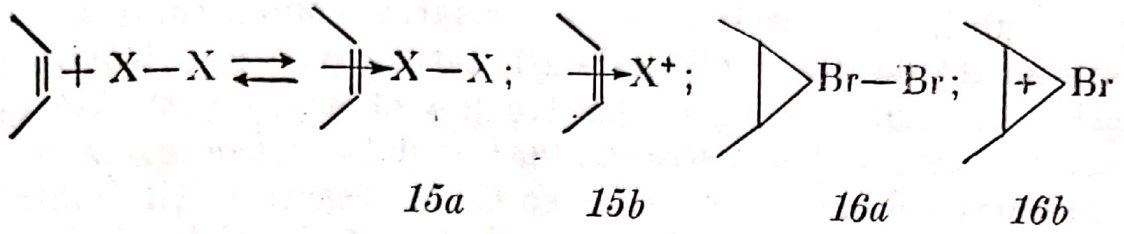
[41] N. OGIMACHI, L. J. ANDREWS și R. M. KEEFER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2210 (1956).

[42] R. M. KEEFER și L. J. ANDREWS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 640 (1952).

[43] *a*) G. A. OLAH, în citat[4], p. 853. *b*) G.A. OLAH, în „Accounts Chem. Res.", *4*, 240 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

punzînd propunerii lui Dewar[37,38] sau *16a*, *16b* corespunzînd formulelor propuse de Roberts și Kimball[44] (vezi și cap. IX).



15a *15b* *16a* *16b*

În formarea intermediarului substituției electrofile aromatice pot interveni două situații[43], redate prin curbele din fig. VI.2. În una dintre acestea, *A*, formarea complexului π este etapa lentă determinantă de viteză iar formarea complexului σ este etapa rapidă; în cealaltă situație, *B*, complexul π se formează într-o reacție reversibilă rapidă, etapa lentă determinantă de viteză fiind formarea complexului σ.

Intervenția în etapa determinantă de viteză a unui complex π sau a unui complex σ trebuie să se reflecte în relațiile dintre reactivitate și tipul de orientare.

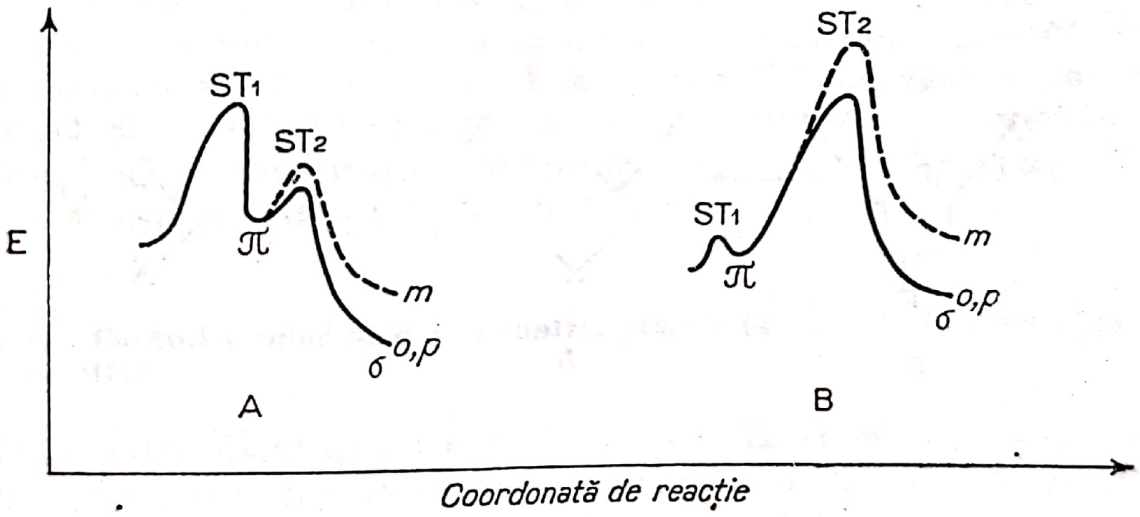


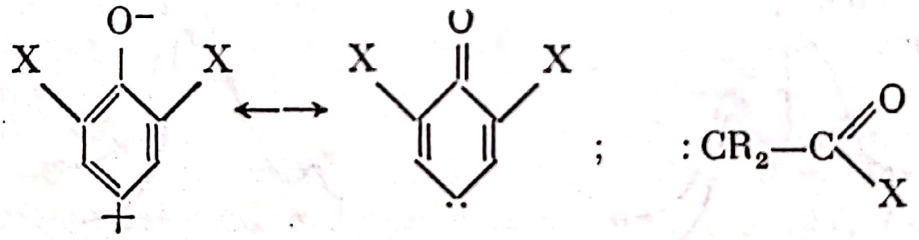
FIG. VI.2
Reprezentarea într-o diagramă de energie potențială a substituției aromatice: A) formarea complexului π în etapă lentă iar a complexului σ în etapa rapidă; B) formarea complexului π în etapa rapidă iar a complexului σ în etapa lentă.

[44] I. ROBERTS și G. E. KIMBALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 947 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

Astfel în cazul *A*, între reactivitatea nucleului și tipul de orientare nu trebuie să existe o legătură, complecșii σ care determină natura produșilor de reacție rezultînd în etapa rapidă a procesului. Dimpotrivă, dacă formarea complexului σ este determinantă de viteză (situația *B*), între tipul de orientare și reactivitatea nucleului aromatic trebuie să existe o strînsă legătură[43]. Aceasta demonstrează încă o dată considerarea deosebită care trebuie acordată în corelarea reactivității subtraturilor aromatice cu distribuția produșilor formați (vezi și secțiunea 3).

Calcule mecanic cuantice făcute de Brown[45] arată că formarea unui complex π în etapa determinantă de viteză este foarte plauzibilă. Cu toate acestea, dovezile experimentale în favoarea acestei interpretări sînt mult mai puțin convingătoare decît dovezile aduse pentru formarea complecșilor σ[27,36,46]. Un exemplu în care s-a dovedit intervenția unui complex π în etapa lentă determinantă de viteză este descompunerea termică în solvenți aromatici a 3,5-dihalogeno-1,4-diazooxizilor[15]. Reactantul electrofil în această reacție este *17*, redat prin structurile lui limită *a* și *b*.



a *b*

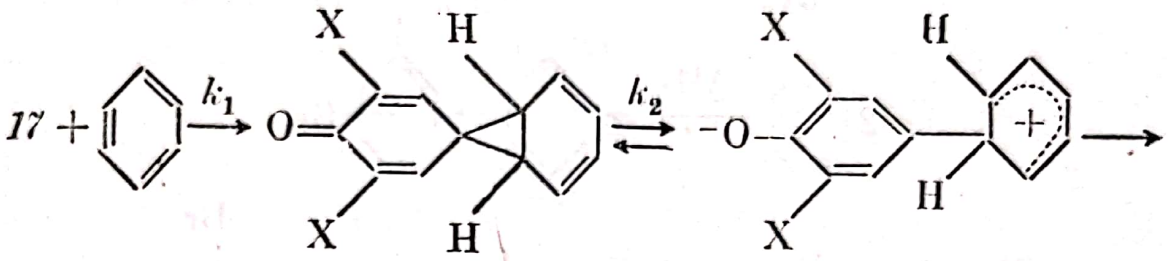
17 *18*

Structura *17b* corespunde unei carbene, vinilogă cu carbena *18* care este cunoscută a reacționa cu benzenul pentru a forma derivați de norcaradienă[47]. Reacția de substituție a benzenului

[45] R. D. BROWN, în „J. Chem. Soc.", *1959*, 2224, 2232.
[46] B. C. CHALIS, în „Annual Repts", *64*, 115 (1967).
[47] M. J. S. DEWAR și R. PETTIT, în „J. Chem. Soc.", *1956*, 2026.

Scanned with OKEN Scanner

cu electrofilul *17* ar putea fi deci reprezentată printr-o schemă de reacţie similară formării derivaţilor de norcaradienă:



Produşi (22)

Datele experimentale arată că reactantul electrofil *17* reacţionează cam la fel de rapid cu o gamă largă de produşi aromatici (selectivitate de substrat mică), deşi reactivitatea pentru diversele poziţii din nucleul aromatic este mare. Această comportare este în acord cu reactivitatea carbenelor şi corespunde situaţiei *A* din fig. VI.2. Pe de altă parte, din absenţa efectului izotopic în cazul reacţiei cu 1,3,5-trideuterobenzenul se deduce că formarea complexului σ, *20*, este etapa rapidă a procesului. În schema (22) intermediarul nestabil *19* este considerat a corespunde complexului π (compară structura sa cu structura *16*). În măsura în care această schemă poate fi generalizată, ea confirmă şi caracterul orientat al complecşilor π care intervin în reacţiile de substituţie electrofilă. După Olah (v. pag. 267) complecşii π mai pot fi denumiţi *ioni de benzoniu*.

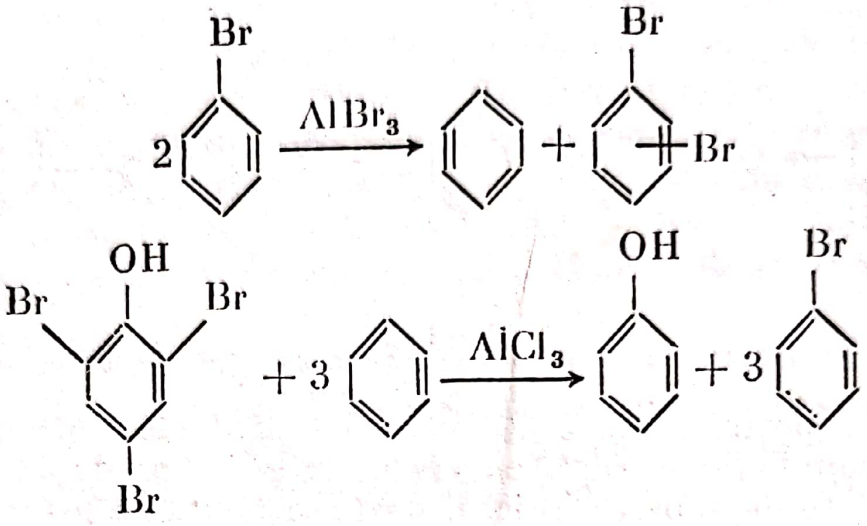
2.2.3. Control termodinamic şi control cinetic în substituţia electrofilă aromatică

Una dintre greutăţile frecvent întîlnite în substituţiile electrofile aromatice este reversibilitatea reacţiilor. Se ştie că reacţiile de sulfonare[48] şi reacţiile de alchilare Friedel-Crafts[5] sînt reacţii reversibile. Reacţiile de halogenare, deşi în condiţiile de lucru obişnuite sînt ireversibile, se cunoaşte de foarte multă vreme că pot decurge şi reversibil[7]. Astfel, odată cu descoperirea reacţiei

[48] K. Le ROI NELSON, în „Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. III, p. 1355.

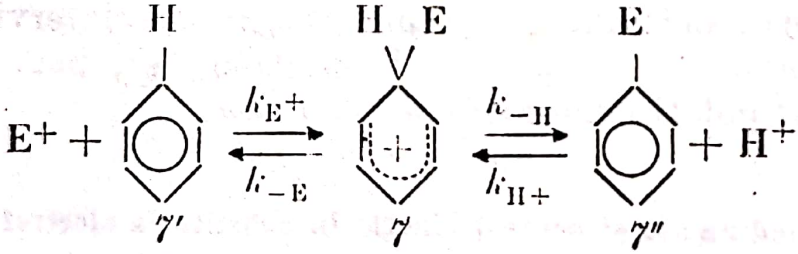
Scanned with OKEN Scanner

Friedel-Crafts, s-a constatat că halogenobenzenii pot suferi reacții de disproporționare în prezența catalizatorilor Lewis[49,50,51].



Reacțiile de nitrare[5,52] sînt sigur reacții practic ireversibile. Aceasta constituie poate una dintre explicațiile pentru care grupa NO_2 poate dislocui cele mai felurite grupe dintr-un nucleu aromatic, proprietate pe care nu o mai are decît protonul.

Reversibilitatea, ca și ireversibilitatea, unei reacții de substituție electrofilă poate fi ușor înțeleasă dacă se iau în considerație reacțiile de formare și dispariție a complexului σ, *7*:



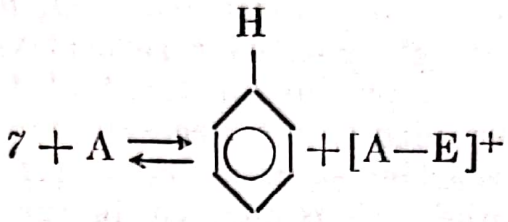
(23)

Pentru ca reacția să fie reversibilă trebuie ca expulzarea protonului să fie lentă, determinantă de viteză sau, altfel spus, $k_{-E^+} > k_{-H^+}$.

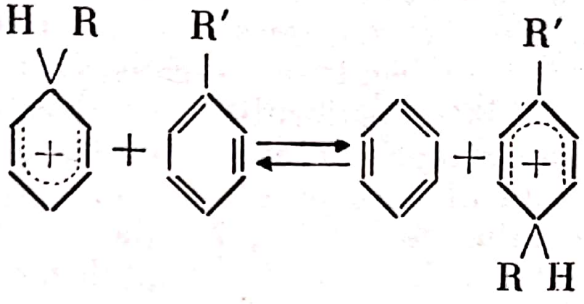
[49] O. von DUMREICHER, în „Ber. dtsch. Chem. Ges.", *15*, 1866 (1882).
[50] C. FRIEDEL și J. M. CRAFTS, în „Ann. Chim. Phys.", (6) *10*, 411 (1887).
[51] M. KOHN și N. L. MULLER, în „Monatsh", *30*, 407 (1909); vezi însă și reacția similară a triclorfenolului M. COPISAROW și C. N. H. LONG, în „J. Chem. Soc.", *119*, 442 (1921).
[52] G. A. OLAH și S. J. KUHN, în „Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. III[6], p. 1393.

Scanned with OKEN Scanner

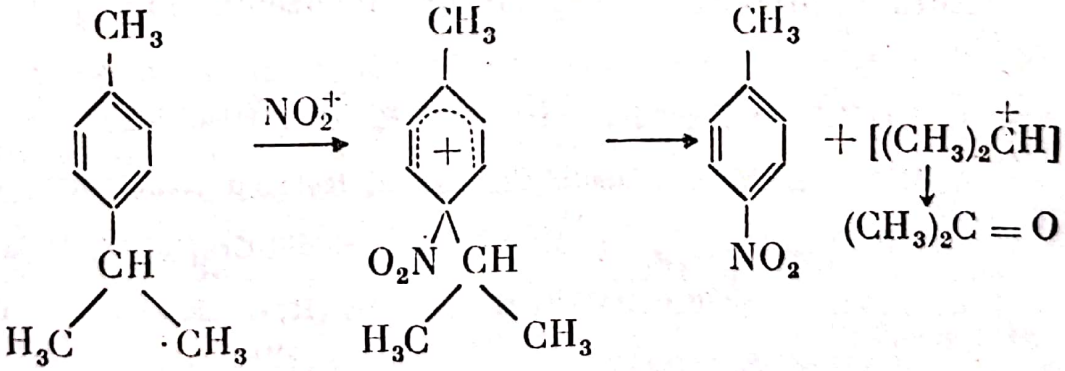
Constanta de viteză k_{-E^+} poate să aibă o valoare semnificativ mai mare decît constanta k_{-H^+}, dacă în mediul de reacţie există un acceptor pentru electrofil, A:



Acceptorul de electrofil în desulfonare este molecula de apă. În reacţii de dezalchilare acceptorul pentru ionul de carbeniu expulzat este o hidrocarbură aromatică din sistem[53,54]:



În unele cazuri, dezalchilarea poate decurge chiar în reacţii în care k_{-E^+} este mic, datorită distrugerii electrofilului expulzat într-o reacţie ulterioară. Un asemenea exemplu îl constituie nitrările dezalchilante[55], în care ionul de carbeniu expulzat este oxidat mai departe de reactant.



[53] A. P. LIEN şi D. A. McCAULAY, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *75*, 2407 (1953).
[54] D. A. McCAULAY şi A. P. LIEN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *75*, 2411 (1953).
[55] G. A. OLAH şi S. J. KUHN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *86*, 1067 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

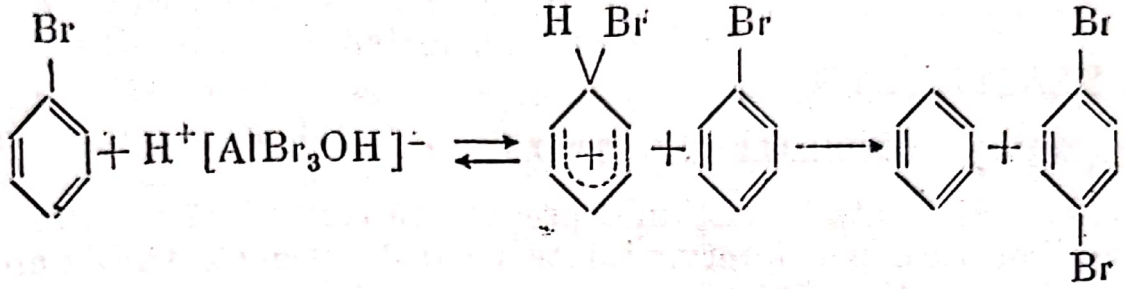
Cea mai mare complicație a reversibilității reacțiilor de substituție electrofilă o constituie reacțiile de izomerizare. Dacă în condițiile de lucru este posibilă stabilirea echilibrelor, atunci raportul dintre produșii de substituție *orto*, *meta* și *para* nu va mai ilustra reactivitățile pozițiilor respective (control cinetic), ci raportul stabilității produșilor (control termodinamic). În orice studiu de reactivitate sînt necesare însă asigurarea unui control cinetic al reacției și excluderea formării produșilor de control termodinamic[43]. Considerarea factorilor termodinamici ai substituției aromatice este astfel o problemă importantă atît teoretic[56], cît și practic[48,57,58].

Se pune desigur întrebarea din ce cauză unele reacții de substituție electrofilă aromatică sînt reversibile și alte reacții sînt ireversibile. Din simpla considerare a reacțiilor de echilibru (23) deducem că, cu cît legătura C—E este mai slabă în raport cu legătura C—H în intermediarul *7*, cu atît echilibrul ar trebui să fie deplasat spre stînga. Această condiție este necesară, dar nu suficientă. Factorul care pare a fi cel mai important este capacitatea produsului de reacție, *7″*, de a fixa un proton în sensul formării intermediarului *7*. În înțelegerea acestui aspect este instructiv studiul izomerizărilor și reacțiilor de disproporționare a halobenzenilor în prezență de catalizatori Lewis[59,60,61,62,63]. Olah, Tolgyesi și Dear[59,62] au observat că, dintre monohalobenzeni, fluorbenzenul practic nu dă reacție de disproporționare în prezență de $AlCl_3$ sau $AlBr_3$, activate cu apă, nici la 240°, în timp ce clorbenzenul se disproporționează la această temperatură aproximativ 11% iar brombenzenul 53,5%, chiar la 30°[59].

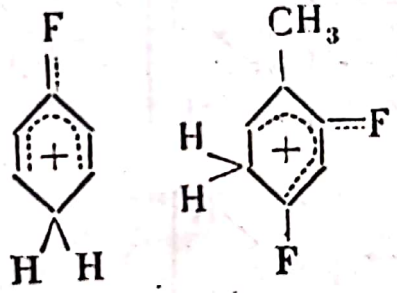
[56] D. R. STULL, în „Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. I[4], p. 937.
[57] D. A. McCAULAY în „Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. II, p. 1049.
[58] H. P. BRANDLEN, și E. T. McBEE în „Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. III[6], p. 1517.
[59] G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI și R. E. DEAR, în „J. Org. Chem.", *27*, 3441 (1962).
[60] G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI și R. E. A. DEAR, în „J. Org. Chem.", *27*, 3449 (1962).
[61] G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI și R. E. A. DEAR, în „J. Org. Chem.", *27*, 3455 (1962).
[62] G. A. OLAH și M. W. MEYER, în „J. Org. Chem.", *27*, 3464 (1962).
[63] G. A. OLAH, J. C. LEPIERRE și C. G. CARLSON, în „J. Org. Chem", *30*, 541 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

Ușurința cu care au loc reacțiile de disproporționare este în acord cu bazicitatea acestor derivați, $C_6H_5I > C_6H_5Br > C_6H_5Cl > C_6H_5F$ și sugerează mecanismul:



Derivații fluoruraţi aromatici, deşi nu dau reacții de disproporționare, se pot protona[59], și este dovedit că fluorul orientează protonarea mai bine chiar decît o grupă metil[14]. Structurile sărurilor obținute din fluorbenzen[59] și din 2,4-difluortoluen[64] cu HSO_3F și SbF_3 sînt *21* respectiv *22*.



21 *22*

Aceste structuri arată că fluorul poate stabiliza ionii pentadienilici de tip *21*, *22* prin efectul său de conjugare. Lipsa reversibilității reacției se datorește deci faptului că reacția de protonare nu are loc în sensul cerut de intermediarul *7*.

În cazul nitroderivaților, protonarea la atomul de carbon direct legat de grupa nitro este de asemenea imposibilă datorită efectului inductiv puternic al acestei grupe.

Evitarea produșilor de control termodinamic se poate face prin coborîrea temperaturii de lucru[65], utilizarea unor timpi

[64] G. A. OLAH și T. E. KIOVSKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 2583 (1968).

[65] H. C. BROWN și B. A. BOLTO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3320 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

de contact foarte scurți[65,66,67] sau cel mai bine prin folosirea unor catalizatori de tip Lewis mai blînzi, cum ar fi clorura ferică[68,69], GaX_3[65,66,67] sau clorură de aluminiu în nitroalcani[68,70,71,72].

3. REACTIVITATE

3.1. ECUAȚII GENERALE DE VITEZĂ

Din cele discutate în secțiunea precedentă rezultă că totalitatea reacțiilor care pot interveni într-o substituție electrofilă aromatică poate fi redată prin ecuațiile (24)—(27).

$$E-X \underset{k_{-1}}{\overset{C,\ k_1}{\rightleftharpoons}} E-Y \tag{24}$$

$$E-Y \text{ (sau } E-X) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E^+ + Y^- \tag{25}$$

$$E^+ + ArH \xrightarrow{k_3} \left[Ar\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ E \end{matrix} \right]^+ \xrightarrow{\text{rapid}} ArE + H^+ \tag{26}$$

sau

$$E-Y + ArH \xrightarrow{k_3'} \left[Ar\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ E \end{matrix} \right]^+ Y^- \xrightarrow{\text{rapid}} ArE + H^+Y^- \tag{27}$$

în care E—X este specia generatoare de electrofil, E—Y— un purtător electrofil, ArH — hidrocarbura aromatică iar C — catalizatorul.

[66] S. U. CHOI și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3315 (1959).
[67] H. C. BROWN și C. R. SMOOT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 6255 (1956).
[68] G. A. OLAH și S. J. KUHN, S. H. FLOOD și B. A. HARDIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", 86, 1044 (1966).
[69] G. A. OLAH, S. J. KUHN și B. A. HARDIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1055 (1956).
[70] J. REICHEL și R. VÎLCEANU, în „Bul. științ. tehnic. Inst. politehnic Timișoara", *10*, 71 (1965).
[71] G. A. OLAH, S. H. FLOOD, S. J. KUHN, M. E. MOFFATT și N. A. OVERCHUCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1046 (1964).
[72] G. A. OLAH, C. H. LIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6468 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Din schema de mai sus rezultă că prin definirea hidrocarburii aromatice drept reactant şi nu substrat, substituţia electrofilă aromatică poate fi privită ca o substituţie nucleofilă la specia E—X. Înrudirea cu reacţiile SN1 şi SN2 este evidentă în cazul în care E—X este o halogenură de alchil[73,74].

Dezvoltarea ecuaţiei de viteză pe baza schemei de reacţii de mai sus în modul obişnuit (admiţînd staţionaritatea concentraţiilor intermediarilor reactivi) duce la expresia de viteză (28):

$$\text{viteză} = \frac{k_1 k_3 [\text{ArH}]\,[\text{EX}]}{k_{-2}[\text{Y}^-]\{k_{-1} + k_{-2} - 1\} + k_3[\text{ArH}]\{k_{-1} + k_2\}}. \qquad (28)$$

După cum se vede din această expresie, viteza de reacţie este o funcţie hiperbolică de concentraţia hidrocarburii aromatice.

Ecuaţia (28) a fost dedusă în ipoteza că echilibrele premergătoare sînt unimoleculare. În realitate, aceste reacţii sînt cel mai frecvent de ordinul doi[8] (ordinul întîi în catalizator şi reactant), iar uneori de ordin mai mare[75,76]. Chiar pentru aceste cazuri ecuaţiile de viteză continuă să fie funcţii hiperbolice de concentraţia hidrocarburii aromatice, expresiile complicîndu-se foarte mult[77,78]. Pentru discuţia care urmează ordinul reacţiei premergătoare nu modifică însă concluziile cu privire la utilitatea cineticii de reacţie în studiul reactivităţii.

Ecuaţia de viteză (28) se simplifică mult dacă reactivitatea hidrocarburii aromatice este foarte mare şi practic fiecare moleculă de electrofil formată reacţionează cu hidrocarbura aromatică[79]. În acest caz $k_{-2}[\text{Y}^-] \ll k_3[\text{ArH}]$ şi ecuaţia de viteză devine independentă de concentraţia hidrocarburii aromatice:

$$\text{viteză} = k'[\text{EX}]. \qquad (29)$$

[73] C. R. SMOOT şi H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 6245, (1956).
[74] C. R. SMOOT şi H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 6249, (1956).
[75] C. D. NENITZESCU, S. TZITZEICA şi V. IOAN, în „Bull. Soc. chim. France“, *1955*, 1272, 1279.
[76] V. IOAN, L. TEODORESCU, S. TIŢEICA şi C. D. NENIŢESCU, în „Stud. Cerc. chim.“, *7*, 346, 356 (1959).
[77] V. IOAN, D. SĂNDULESCU, S. TZITZEICA şi C. D. NENITZESCU, în „Tetrahedron“, *19*, 323 (1963).
[78] V. IOAN, D. SĂNDULESCU, S. TZITZEICA şi C. D. NENITZESCU, în „Tetrahedron“, *19*, 335 (1963).
[79] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, R. I. REED, în „J. Chem. Soc.“, *1950*, 2400.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă hidrocarbura aromatică este foarte puțin reactivă iar concentrația ei este mică, atunci există posibilitatea ca la un moment dat ultimul termen de la numitorul ecuației (28) să poată fi neglijat în raport cu primul și ecuația de viteză să apară de ordinul întîi în raport cu hidrocarbura aromatică[79]:

$$\text{viteză} = \frac{k_1 k_3}{k_{-2}[\mathrm{Y}^-]\{k_{-1} + k_2 - 1\}} [\mathrm{ArH}] [\mathrm{EX}]. \qquad (30)$$

Dependența vitezei de reacție de concentrația lui EX, de natura catalizatorului C (prin k_1) și a mediului de reacție ne poate da informații prețioase asupra speciei reactive din sistem. Variația expresiei de viteză cu natura substratului aromatic poate de asemenea demonstra caracterul electrofil al reacției. Prin aceasta, aplicarea criteriului cinetic în cazul substituției electrofile aromatice nu se diferențiază de cele arătate pentru substituția nucleofilă alifatică (vezi cap. III).

Orice studiu cinetic urmărește să stabilească relații între structura substratului organic care suferă reacția și reactivitatea acestuia. În cazul substituției electrofile problema s-ar reduce de fapt la determinarea constantelor de viteză k_3, de formare a intermediarului substituției. O asemenea determinare nu poate reuși decît dacă reactantul introdus în reacție coincide cu specia reactivă, ceea ce este numai uneori realizabil. În caz contrar, constanta de viteză observată poate să varieze ca formă foarte mult în funcție de natura substratului aromatic, uneori fiind chiar independentă de substrat (ecuația (29)). În felul acesta constantele de viteză devin necomparabile, iar sarcina stabilirii unor relații între structură și reactivitate este dificilă.

3.2. TRATAREA TEORETICĂ A REACTIVITĂȚII

Energia electronilor π a unui sistem care conține n electroni π este redată conform celor arătate (cap. I. p. 37) de relația:

$$E_\pi = n\alpha + \sum m_j\beta = n\alpha + M\beta. \qquad (31)$$

Wheland[22] a atras atenția că în cazul unei substituții electrofile aromatice reactivitatea substratului ar trebui să fie propor-

ţională cu mărimea L^+, numită *energie de localizare* şi redată de relaţia:

$$L^+ = M - M^+, \tag{32}$$

în care M şi M^+ reprezintă coeficienţii lui β din relaţia (31) aplicată unui substrat aromatic, *11* şi intermediarului respectiv, *11'*.

Streitwieser[80] a arătat pe de altă parte că reactivitatea unei poziţii r dintr-o hidrocarbură aromatică poate fi definită printr-o relaţie de tip Hammett:

$$\lg \frac{k_r}{k_{\alpha-C_{10}H_8}} = \rho^* \sigma_r, \tag{33}$$

în care ρ^* este o constantă de reacţie, iar σ_r măsoară reactivitatea poziţiei r în raport cu poziţia α din naftalină. Prin definiţie se ia $\rho^* \equiv 1$ pentru reacţia de protonare a hidrocarburilor aromatice în HF lichid. Valorile σ_r astfel determinate pentru o serie de hidrocarburi aromatice se corelează liniar cu energiile de localizare, L^+, calculate pentru aceste hidrocarburi. Pe de altă parte, bazicităţile relative ale hidrocarburilor aromatice în HF se corelează şi cu reactivităţile relative într-o serie de reacţii de substituţie electrofilă[80,81], ceea ce arată că prin calcul HMO se pot obţine indicaţii asupra reactivităţii în substituţia aromatică.

Corelările dintre reactivităţile relative şi energia de localizare L^+ pot fi îmbunătăţite, fără a face apel la calcule mecanic cuantice rafinate, pornind de la următoarele consideraţii termodinamice privind formarea intermediarului[82]:

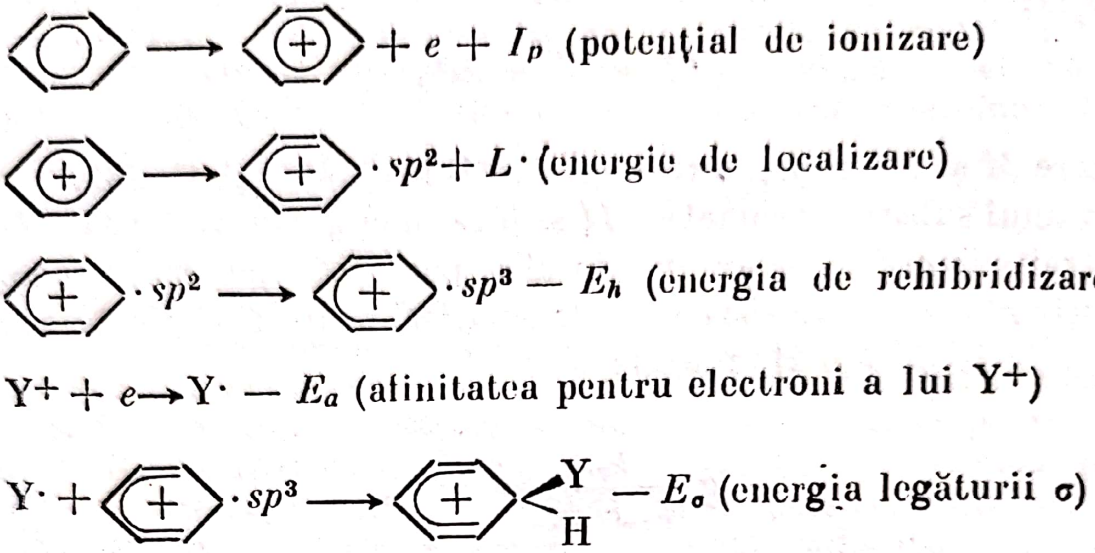
[80] A. STREITWIESER, Jr., *Molecular Orbital Theory*, John Wiley and Sons, New York, 1961, cap. 11.

[81] E. M. ARNETT şi J. W. LARSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90* 792 (1968).

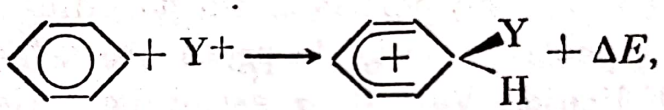
[82] B. G. RAMSEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2502 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

Schema I



Ecuația globală de formare a intermediarului va fi:



în care:

$$\Delta E = I_p + L\cdot - E_h - E_a - E_\sigma. \qquad (34)$$

Aplicînd relațiile (31) și (32) pentru primele două etape ale mecanismului din schema I se obține următoarea expresie pentru $L\cdot$:

$$L\cdot = (M - m) - M^+ = L^+ - m, \qquad (35)$$

în care m este coeficientul lui β din expresia energiei orbitalului ocupat superior al derivatului aromatic.

Potențialul de ionizare, I_p, poate fi exprimat conform teoriei lui Hückel prin relația:

$$I_p = km\beta. \qquad (36)$$

Întrucît pentru un anumit tip de reacție, energiile E_h, E_a și E_σ sînt constante, expresia (34) ia forma:

$$\Delta E = L^+ + m(k - 1) + \text{const.} \qquad (37)$$

Mărimea $m(k-1)$ reprezintă deci corecţia adusă energiei de localizare L^+. Valorile m se găsesc tabelate pentru un mare număr de derivaţi[83], iar constanta k poate fi dedusă din panta dreptei $I_p = f(m)$.

În tratarea lui Wheland s-a făcut abstracţie de natura reactantului electrofil. O tratare în care reactivitatea reactantului electrofil este luată în consideraţie a fost făcută de Dewar. Drept model al stării de tranziţie s-a folosit tot modelul lui Wheland, pentru care Dewar a demonstrat[84,85] că energia de activare a procesului este dată de relaţia:

$$\Delta E = C_X - 2\beta(a_{or} + a_{ot}), \tag{38}$$

în care C_X este o constantă caracteristică reactantului electrofil, β — integrala de legătură iar constantele a_{or} şi a_{ot} sînt caracteristice atomilor din poziţiile r şi t, vecini atomului de carbon, s, care suferă atacul. Aceste constante sînt egale cu coeficienţii atomilor respectivi din orbitalul de nelegătură al cationului pentadienilic rezultat şi se pot determina fără rezolvarea ecuaţiei seculare (vezi p. 48).

Numărul de reactivitate, N_s, definit prin:

$$N_s = 2(a_{cr} + a_{ot}) \tag{39}$$

este o măsură directă a reactivităţii poziţiei s.

Ţinînd seama de relaţiile (38) şi (39) deducem că pentru un acelaşi tip de reacţie (C_X = constant) trebuie să se satisfacă relaţia:

$$\lg \frac{k}{k_0} = -\frac{\beta}{RT}(N_0 - N_s), \tag{40}$$

în care k_0 şi N_0 sînt valorile pentru benzen, iar k şi N_s — valorile pentru poziţia s din hidrocarbura considerată. Această relaţie este verificată experimental pentru un mare număr de cazuri studiate de Dewar[84,85,86]. Relaţia (40) arată de asemenea faptul

[83] E. HEILBRONNER şi J. N. MURRELL, în „J. Chem. Soc.", *1962*, 2611 (1962).

[84] M. J. S. DEWAR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 3341 (1952) şi articolele următoare.

[85] P. M. G. BAVIN şi M. J. S. DEWAR, în „J. Chem. Soc.", *1956*, 164.

[86] M. J. S. DEWAR, T. MOLE şi E. W. T. WARFORD, în „J. Chem. Soc.", *1956*, 3576, 3581.

Scanned with OKEN Scanner

că, indiferent de tipul de reacție de substituție aromatică care are loc, ar trebui ca, prin reprezentarea logaritmului constantelor de viteză relative, în funcție de numerele de reactivitate N, să se obțină drepte avînd aceeași pantă $\left(\frac{\beta}{RT}\right)$ și din care să se verifice valoarea integralei β (din energiile de rezonanță experimentale valoarea lui β este apreciată la -20 kcal/mol). Dewar constată[86] însă că valorile β astfel calculate sînt mici și depind de tipul de reacție, avînd valori între $-6{,}0$ și $-3{,}2$ kcal/mol. S-a tras de aici concluzia că modelul lui Wheland nu reprezintă de fapt o stare de tranziție, ci un intermediar și că în starea de tranziție a formării intermediarului nu se pierde decît o mică fracție din valoarea lui β, și anume $\beta'_X = \beta - \beta_X$, în care β_X variază cu natura reactantului. Variația energiei sistemului în funcție de o coordonată de reacție (de ex. tipul de hibridizare al atomului atacat) ar putea fi redată prin curbele din fig. VI.3. În această figură variația energiei totale a sistemului este descompusă în două componente. Una dintre acestea nu depinde de reactant și este determinată de pierderea energiei de conjugare aromatică în transformarea derivatului aromatic în complexul σ. Evident, curba care redă variația acestei energii (A) va crește tot timpul. Cea de-a doua componentă a energiei sistemului va fi funcție de reactant (curba B_X). Inițial energia va crește deoarece trebuie învinse forțele de solvatare. Pe măsură însă ce se creează noua legătură, energia va descrește pînă în punctul corespunzător complexului σ. Rezultanta celor două componente este redată în figură de curba C_X. Maximul din curba A corespunde lui β, iar maximul din curba C_X corespunde lui β'_X și nu reprezintă altceva decît punctul în care sistemul ajunge în starea de tranziție. Dacă se reprezintă pe aceeași figură reacția cu cel de-al doilea electrofil Y, mai energic decît primul, curba A va arăta exact la fel. Curba corespunzătoare reactantului, B_Y, va fi tot timpul sub curba B_X, iar maximul curbei C_Y va fi mai apropiat de origine și mai mic. Cu alte cuvinte, cu cît reactantul electrofil este mai energic cu atît structura stării de tranziție va fi mai apropiată de structura stării inițiale (vezi postulatul lui Hammond).

Scanned with OKEN Scanner

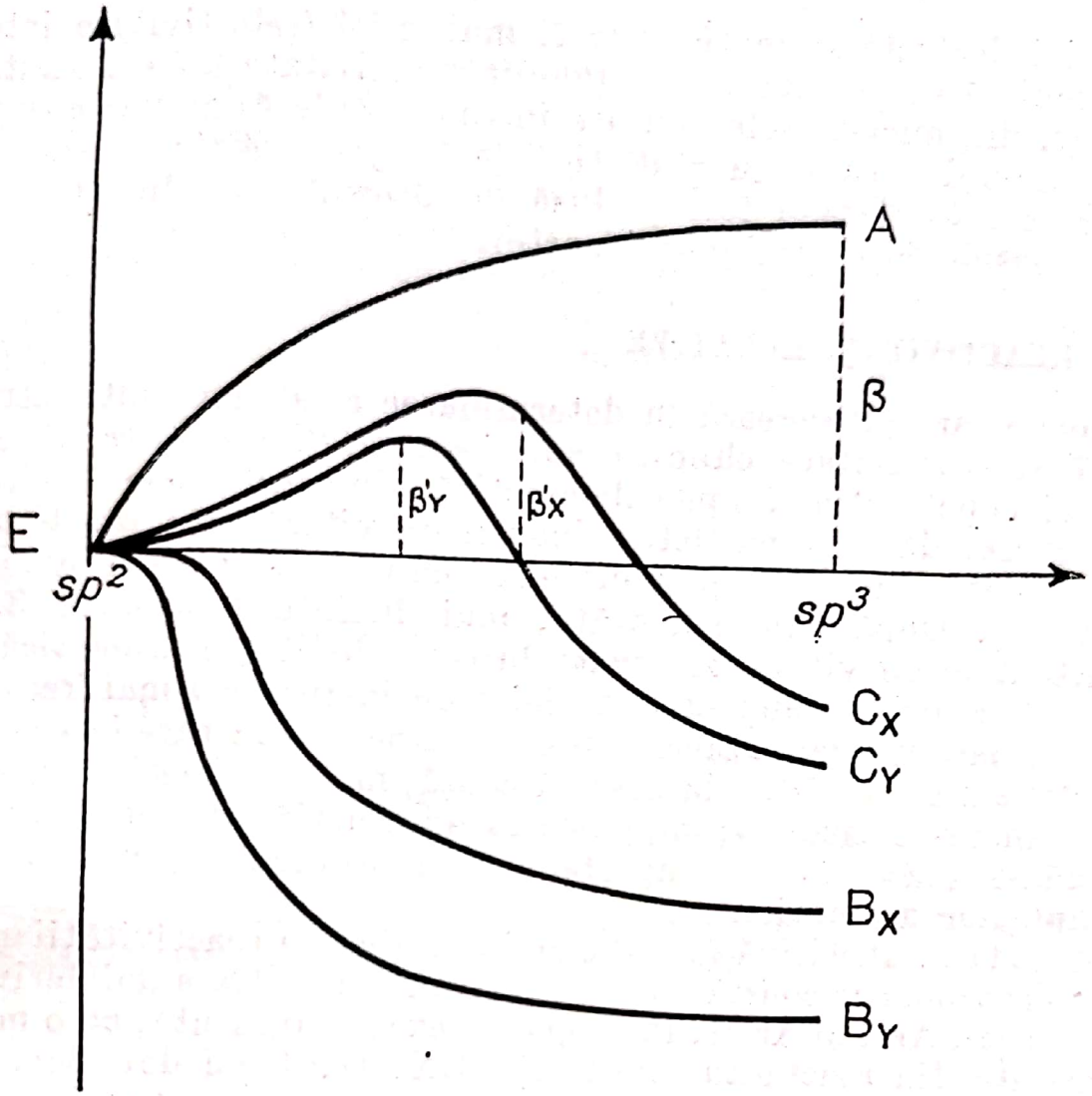


FIG. VI.3
Reprezentarea într-o diagramă de energie potențială a unei substituții aromatice prin doi electrofili X^+ și Y^+ având reactivități diferite.

Din figură se vede de asemenea că $\beta'_X > \beta'_Y$. Cum însă

$$\lg \left(\frac{k_m}{k_n}\right)_X = \beta'_X \frac{N_m - N_n}{RT}$$

$$\lg \left(\frac{k_m}{k_n}\right)_Y = \beta'_Y \frac{N_m - N_n}{RT}$$

în care m și n sînt două poziții din substraturi diferite sau din același substrat, deducem că cu cît reactivitatea unui reactant electrofil va fi mai mare, cu atît diferențele de reactivitate între

Scanned with OKEN Scanner

cei doi derivați aromatici vor fi mai mici (selectivitate intermoleculară mică), iar diferențele de reactivitate între diferitele poziții din nucleu (selectivitate intramoleculară) se vor apropia mai mult de valoarea statistică (*o* 40%; *m* 40%; *p* 20%). O concluzie similară a fost dedusă de Brown[87,88,89] din cu totul alte considerente (vezi mai departe).

3.3. REACTIVITĂȚI RELATIVE

Valorile care interesează în determinarea relațiilor dintre structură și reactivitate chimică sînt *reactivitățile relative*. Aceste valori se pot obține fie pe cale cinetică din constantele de viteză observate, dacă etapa determinantă de viteză este substituția propriu-zisă, fie direct prin metoda competitivă (metodă pseudocinetică). După cum s-a arătat mai înainte (secțiunea 3.1.) constantele de viteză observate într-o substituție aromatică se referă rareori la etapa substituției propriu-zise; cel mai frecvent ele măsoară vitezele etapelor premergătoare prin care ia naștere reactantul electrofil. Din această cauză, metoda cinetică nu este utilă în toate cazurile; metodele pseudocinetice au jucat și continuă să joace un rol important în determinarea reactivității compușilor aromatici.

Metoda competitivă folosită în determinarea reactivității unui compus aromatic constă[90] în tratarea unui amestec a doi derivați aromatici, ArH și Ar′H, în proporție exact cunoscută, cu o mică cantitate din reactantul electrofil EX. Dacă cei doi derivați aromatici reacționează printr-un mecanism comun atunci raportul molar al produșilor formați, ArE și Ar′E, va reprezenta raportul reactivităților acestor derivați (concentrația compușilor aromatici inițiali, în exces, considerîndu-se constantă pe tot parcursul reacției).

$$\frac{[ArE]}{[Ar'E]} = \frac{k_{ArH}}{k_{Ar'H}} \frac{[ArH]}{[Ar'H]}. \qquad (41)$$

[87] H. C. BROWN și C. W. Mc GARY, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 2300 (1955).
[88] H. C. BROWN, și K. Le ROI NELSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 6292 (1954).
[89] H. C. BROWN și C. R. SMOOT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2176 (1956).
[90] C. K. INGOLD, A. LAPWORTH, E. ROTHSTEIN și D. WARD în „J. Chem. Soc.", *1931*, 1959.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate deduce o relație care să redea raportul reactivităților, $k_{ArH}/k_{Ar'H}$, în funcție de cantitatea de produși formați, ArE și Ar'E, și în cazul în care concentrațiile inițiale [ArH] și [Ar'H] variază semnificativ pe parcursul reacției[85].

Metoda competitivă amintită mai sus a fost folosită de Ingold, Hughes și col.[7,8a] în determinarea reactivităților relative ale celor trei poziții *(orto, meta* și *para)* dintr-un derivat aromatic monosubstituit în raport cu benzenul. Pentru aceasta, în afară de *viteza relativă totală*, r, redată de raportul (42), mai este necesară determinarea fracțiilor molare pentru pozițiile *orto*, *meta*, *para*:

$$\frac{k_{ArH}}{k_{C_6H_6}} = r \qquad (42)$$

$$\frac{\%\text{izomer } orto}{100} = o \qquad \frac{\%\text{izomer } meta}{100} = m \qquad \frac{\%\text{izomer } para}{100} = p$$

$$o + m + p = 1.$$

Ținînd seama de faptul că benzenul are 6 poziții echivalente între ele, viteza totală de reacție a compusului ArH va fi $6r$. *Factorii de viteze parțiale*, F, pentru cele trei poziții *orto*, *meta*, *para* sînt redați de relațiile (43); ei reprezintă viteza relativă a poziției respective în comparație cu o poziție din benzen, deci reactivitățile relative ale acestora (s-a ținut seama că sînt cîte două poziții *orto*, *meta* și numai una *para)*.

$$F_{orto} = 3\,ro \qquad (43a)$$

$$F_{meta} = 3\,rm \qquad (43b)$$

$$F_{para} = 6\,rp \qquad (43c)$$

Rezultatul important la care s-a ajuns este că un substituent de ordinul întîi care activează nucleul activează *toate pozițiile din nucleu* dar mai mult pozițiile *orto* și *para*, în timp ce un substituent de ordinul doi dezactivează toate pozițiile dar mai puțin poziția *meta*. Aceste concluzii sînt în acord cu natura electrofilă a reacției și se explică prin intervenția efectelor inductive și de conjugare în repartizarea sarcinilor într-un nucleu monosubstituit (vezi tabelul VI.2). Desigur că factorii de viteze parțiale variază cu natura substituților: Ei au fost stabiliți pentru un mare număr de derivați aromatici[8a], luîndu-se drept reacție standard, reacția de nitrare (vezi secțiunea 4.1.).

Scanned with OKEN Scanner

Brown și col.[87-89,91] au constatat că pentru un foarte mare număr de reacții de substituție ale toluenului (T) se respectă relația liniară:

$$\lg p_f = C \lg \frac{p_f}{m_f}, \tag{44}$$

în care p_f și m_f sînt factorii de viteze parțiale pentru pozițiile *para* respectiv *meta* din toluen, iar C — o constantă. Se consideră că factorul de viteză p_f măsoară reactivitatea substratului, iar raportul $\frac{p_f}{m_f}$ — selectivitatea sa intramoleculară, adică abilitatea de-a discerne între pozițiile *meta* și *para*.

Se numește *factor de selectivitate*, S_f, logaritmul raportului:

$$S_f = \lg \frac{p_f}{m_f}. \tag{45}$$

Factorul de selectivitate este o mărime utilă în aprecierea selectivității în substituția aromatică[92,93]; cîteva valori ale acestuia sînt redate în tabelul VI.3. El se poate determina din factorii de viteze parțiale ai toluenului sau, în lipsa acestora, din procentul izomerilor rezultați în reacțiile de substituție ale toluenului[67,73]

$$S_f = \lg \frac{2 \times \%\text{ izomer } \textit{para}}{\%\text{ izomer } \textit{meta}}. \tag{46}$$

Relații liniare de tip (44) s-au putut stabili și pentru reactivitățile pozițiilor *meta* și *orto*[67]. Asemenea relații, cunoscute sub numele de relații de selectivitate, sînt exprimate uzual în funcție de factorul de selectivitate S_f:

$$\lg p_f = 1{,}310\, S_f \tag{47a}$$

$$\lg m_f = 0{,}309\, S_f \tag{47b}$$

$$\lg o_f = 1{,}215\, S_f \tag{47c}$$

[91] C. W. Mc GARY, Jr., Y. OKAMOTO și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3037 (1955).

[92] L. M. STOCK și H. C. BROWN, în „Advances in Physical Organic Chemistry", vol. I, V. Gold edit. Academic Press, 1963, p. 35.

[93] P. KOVACIČ, R. L. RUSSEL și R. P. BENNETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1588 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

Se poate demonstra[94] că aceste relații sînt relații liniare de energie liberă. Într-adevăr, factorul de viteză p fiind o viteză relativă se poate scrie:

$$\lg p_f = \rho\sigma_p \tag{48a}$$

și în mod similar:

$$\lg m_f = \rho\sigma_m \tag{48b}$$

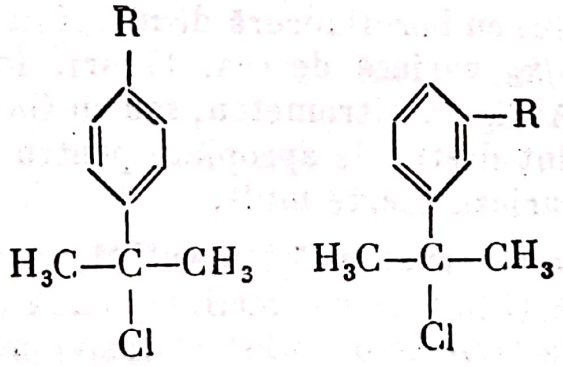
din care se deduce că:

$$\lg p_f = \frac{\sigma_p}{\sigma_p - \sigma_m} \lg \frac{p_f}{m_f}. \tag{49}$$

Pentru ca această relație să fie identică cu relația (47a) este necesar ca:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_p - \sigma_m} = \text{const.} = 1{,}310. \tag{50}$$

Acest raport nu este verificat de constantele de substituent σ_{CH_3} — Hammett, ci, după cum a observat Brown[94], de constantele σ^+. Drept sistem de referință în determinarea[95-97] constantelor σ^+ s-a luat hidroliza metilfenildimetilcarbinilclorurilor; *23*, în acetonă apoasă (vezi p. 108), reacție care verifică de asemenea relația de selectivitate (47a).



23

[94] H. C. BROWN și Y. OKAMOTO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1913 (1957).
[95] H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. G. GRAYSON, și W. H. BONNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1897 (1957).
[96] Y. OKAMOTO și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1903, 1909 (1957).
[97] H. C. BROWN, Y. OKAMOTO și G. HAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1906 (1957).

Relaţiile de selectivitate discutate arată că între reactivitatea unui electrofil şi selectivitatea reacţiei există o relaţie strînsă. Reluarea unor exemple mai vechi, în care distribuţia izomerilor a fost redeterminată prin metode fizice moderne, în special metode gaz-cromatografice, a arătat că relaţiile de selectivitate nu se verifică în toate cazurile[43]. În tabelul VI.3 sînt redate cîteva date noi pentru unele reacţii de substituţie ale toluenului. Acest tabel cuprinde şi reactivităţile relative ale toluenului în raport cu benzenul (k_T/k_B), precum şi valorile S_f pentru reacţiile în care s-a demonstrat verificarea relaţiei de selectivitate. Următoarele fapte ilustrate de acest tabel necesită a fi relevate.

a. Se observă în primul rînd că selectivitatea de substrat (k_T/k_B) este funcţie de reactantul folosit. Chiar pentru acelaşi tip de substituţie, valoarea k_T/k_B poate varia între limite foarte largi (de ex., în cazul bromurării, de la 3,6 la 2580).

b. Selectivitatea de substrat nu este legată totdeauna de selectivitatea de poziţie (%*meta*), după cum necesită relaţia de selectivitate a lui Brown. Astfel nitrarea toluenului cu HNO_3 (poz. 7 şi 8 din tabel) duce aproximativ la acelaşi raport p_f/m_f, ca şi nitrarea toluenului cu borofluorură de nitroniu (poz. 10 în tabel), deşi raportul k_T/k_B variază de cca. 17 ori. În cazul reacţiilor de benzilare cu $AlCl_3$, în nitrometan, sau cu $GaBr_3$, deşi reactivităţile relative sînt destul de apropiate pentru cele două reacţii, raportul p_f/m_f variază foarte mult.

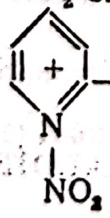
c. După cum a observat încă Brown[87,89], reactanţii din tabelul VI.3 se pot împărţi în trei categorii. O primă categorie cuprinde reactanţii cu selectivitate de substrat foarte mare ($k_T/k_B > 100$) care sînt asociaţi cu o selectivitate de poziţie mare (*meta* < 1%). Din această categorie fac parte reacţiile de halogenare cu halogen molecular. O a doua categorie o formează reactanţii cu selectivitate de substrat şi de poziţie moderată ($k_T/k_B = 10-100$; *meta* 1—5%), iar în ultima categorie intră reactanţii cu selectivitate de substrat şi de poziţie mică (k_T/k_B sub 10; *meta* > 5%). Această clasificare nu cuprinde însă toţi reactanţii (de ex. nitrările cu săruri de nitroniu).

Scanned with OKEN Scanner

d. Reacţiile de nitrare cu săruri de nitroniu necesită o discuţie separată. Dacă se calculează factorii de viteze parţiale după metoda lui Ingold[90] cu datele tabelului VI.3 se constată că poziţia *meta* din toluen ar trebui să fie dezactivată în raport cu

TABELUL VI. 3

Reactivităţile relative ale toluenului (k_T/k_B) şi distribuţia izomerilor în unele reacţii de substituţie ale toluenului

Nr. crt.	Reacţie, reactant, solvent şi catalizator	k_T/k_B	Proporţie de izomeri			S_f	Literatura
			o%	m%	p%		
1	2	3	4	5	6	7	8
	A. *Halogenări*						
1	Clorurare în AcOH, 25°C	344	59,8	0,5	39,7	2,2	a
2	Clorurare în CH_3NO_2, 25°C	2445	33,6	—	66,4		b
3	Clorurare în CH_3NO_2—$FeCl_3$, 25°C	13,5	67,8	2,3	29,9		c
4	Bromurare în AcOH, 25°C	605	32,9	0,3	66,8		a
5	Bromurare în CF_3COOH, 25°C	2580	17,6	—	82,4	3,1	d
6	Bromurare în CH_3NO_2—$FeCl_3$, 25°C	3,6	68,7	1,8	29,5		e
	B. *Nitrări*						
7	HNO_3 în CH_3NO_2	26,4 (21)	61,5	3,1	35,4		f,g
8	$HNO_3 + H_2SO_4$ (30%) în tetrametilensulfonă (TMS), 25°C	28	62,0	3,4	34,6	1,31	f
9	$NO_2^+BF_4^-$ în TMS	1,67	65,4	2,8	31,8		h,i
10	$HNO_3 + H_2SO_4$ (75%) în TMS, 25°C	1,60	56,3	2,6	41,0		f
11	$NO_2^+ClO_4^-$ în TMS, 25°C	1,60	66,2	3,4	30,4		h
12	 —CH_3 în CH_3CN, 25°C	36,5	63,8	3,2	33,0		j

(continuare tabelul VI. 3)

1	2	3	4	5	6	7	8
	C. *Alchilări-acilări* etc.						
13	$(CH_3)_2CHBr + AlCl_3$—CH_3NO_2, 25°C	1,65	47,7	18,2	35,1		k
14	$C_6H_5—CH_2Cl + AlCl_3$—CH_3NO_2, 25°C	3,45	44,0	4,5	51,5		k
15	$C_6H_5CH_2Br + GaBr_3$	4,0	41,0	19,4	39,5		l
16	$(CH_3)_3CBr + AlCl_3—CH_3NO_2$, 25°C	13,7	0	5,9	94,1		k
17	Acetilare, $CH_3COCl—AlCl_3$	128	1,17	1,25	97,6		m
18	Benzoilare în exces de C_6H_5COCl	110	9,3	1,4	89,3		n
19	Mercurare în CF_3COOH	9,89	12,2	8,6	79,2	1,26	d,a
20	Metilare ($MeBr + GaBr_3$), 15°C	6,3	55,7	9,9	34,4	0,841	p
21	Etilare ($EtBr + GaBr_3$), 15°C	2,55	38,4	21,0	40,6	0,586	p

a) L. M. STOCK și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5615 (1959), b) L. M. STOCK și A. HIMOE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 4605 (1961); c) G. A. OLAH S. J. KUHN și B. A. HARDIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1055 (1964); d) H. C. BROWN și R. A. WIRKKALA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1447 (1966); e) G.A. OLAH S. J. KUHN, S. H. FLOOD, și B. A. HARDIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1039 (1964); *f*) G. A. OLAH, S. J. KUHN, S. H. FLOOD și J. C. EVANS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3687 (1962); g) C. K. INGOLD, E. D. HUGHES și R. I. REED, în „Nature", *158*, 448 (1948); h) G. A. OLAH și S. J. KUHN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3684 (1962); i) G. A. OLAH, S. H. KUHN și S.H. FLOOD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 4571 (1961); j) C. A. CUPAS și R.L. PEARSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4742 (1968); k) G. A. OLAH și N. A. OVERCHUK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 5786 (1965); l) S. U. CHOI și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3315 (1959); m) H.C. BROWN, G. MARINO și L.M. STOCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3310 (1959); n) H.C. BROWN și G. MARINO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3308 (1959); o) H. C. BROWN și R. A. WIRKKALA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1453 (1966); p) H. C. BROWN și C. R. SMOOT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 6255 (1956).

o poziție din benzen, ceea ce evident nu poate fi rezonabil[98,99]. Aceleași observații pot fi făcute și pentru alte reacții care nu satisfac relațiile de selectivitate ale lui Brown, de exemplu reacțiile de halogenare catalizate de clorură ferică[69,100]. Reacțiile de substituție aromatică ar putea fi deci împărțite în reacții care ascultă de legile de selectivitate și în reacții care nu ascultă

[98] G.A. OLAH și S.J. KUHN și S.H. FLOOD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 4571, (1961).

[99] G.A. OLAH și S.J. KUHN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3684 (1962).

[100] G. A. OLAH, S. J. KUHN, S. H. FLOOD și B. A. HARDIE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1039 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

de asemenea legi. S-a arătat mai înainte (secțiunea 2.2) că lipsa unei legături între tipul de orientare observat și reactivitate poate fi o indicație asupra formării complecșilor π în etapa determinantă de viteză. Această părere este susținută de datele tabelului VI.4, întocmit după rezultatele citate de Olah

TABELUL VI. 4

Corelarea vitezelor de substituție aromatică cu stabilitățile complecșilor π și σ —aromatici

Substituent în nucleul benzenic	Stabilitatea relativă		Viteze relative în:			
	a complexului π cu I_2	a complexului σ cu $HF.BF_3$	clorurare cu clor molecular	bromurare cu brom—$FeCl_3$ CH_3NO_2	Nitrare cu	
					HNO_3 în Ac_2O	NO_2^+ BF_4^-
H	0,48	—	1	0,23	1,0	0,51
CH_3	0,52	0,01	2445	0,83	27	0,85
o—$(CH_3)_2$	0,87	2,00	—	0,91	—	0,89
m—$(CH_3)_2$	1,00	20,0	24700	1,30	—	0,84
p—$(CH_3)_2$	1,00	1,0	14200	1,00	1000	1,00
1,3,5—$(CH_3)_3$	2,65	2800	5000000	3,70	1000	1,38

a) Date compilate sau determinate de G. A. Olah și col.[69,98,99,100].

și col.[69,98,99,100]. Se observă astfel că vitezele relative ale halogenărilor cu halogen molecular și ale nitrărilor cu acid azotic în anhidridă acetică se pot corela cu stabilitățile relative ale complecșilor σ formați din hidrocarburile aromatice respective și $HF\text{-}BF_3$. Aceasta arată că în etapa determinantă de viteză a acestor reacții de substituție aromatică rezultă complecși σ, în acord cu datele de selectivitate redate în tabelul VI.3.

Se constată însă din tabelul VI.4 că vitezele relative ale nitrărilor cu NO_2BF_4 și ale halogenărilor cu halogen în prezență de un catalizator Lewis se corelează cu stabilitățile relative ale complecșilor π formați din hidrocarburile respective cu iodul. Aceasta ar indica formarea în etapa determinantă de viteză a unor complecși π, în acord cu selectivitatea de substrat și de poziție observată (v. tabelul VI.3).

Scanned with OKEN Scanner

Aşa cum s-a arătat, admiterea complecşilor π în reacţii de substituţie electrofilă aromatică se bazează în special pe determinări competitive ale raportului k_T/k_B, pe de o parte, iar pe de altă parte pe determinarea proporţiei de izomer *meta* în toluenul substituit format. Reacţiile decurgînd prin acest mecanism, prezintă valori k_T/k_B şi m% mici, ceea ce nu se poate interpreta, după Olah şi colaboratorii, decît printr-o reacţie a cărui profil energetic a fost redat în Fig. VI. 2. A. Interpretarea lui Olah a fost criticată[100a], deoarece s-a constatat că toate reacţiile care prezintă această caracteristică sînt reacţii foarte rapide în care reactantul se poate consuma înainte ca amestecarea sa cu cele două hidrocarburi aromatice să se fi desăvîrşit. În felul acesta raportul k_T/k_B poate lua aparent valori mici. Refacerea ulterioară a experienţelor [100b] a arătat că determinările au fost corecte, rezultatul nedepinzînd de modul şi viteza cu care se face amestecarea reactanţilor. Este deci vorba de un tip diferit de substituţie aromatică în care selectivitatea de substrat este mică iar selectivitatea de poziţie mare (v. şi p. 339).

e. Un ultim fapt interesant relevat de tabelul VI.3 se referă la raportul dintre izomerii *orto* şi *para*. Acest aspect va fi analizat în cele ce urmează.

3.4. REACTIVITATEA ŞI ORIENTAREA ÎN POZIŢIILE *ORTO-PARA*

Efectele de conjugare sînt factorii principali care determină reactivitatea poziţiilor *orto-para* pe de o parte şi a poziţiei *meta* pe de altă parte. Factorii care determină distribuţia dintre poziţiile *orto* şi *para* sînt după Ingold[8a] următorii:

a. *Factori sterici.* Cerinţele sterice atît în substrat cît şi în reactant micşorează proporţia de izomer *orto* în raport cu izomerul *para*. Astfel, metilarea toluenului dă o proporţie apreciabilă de izomer *orto* (55,7%), în timp ce *t*-butilarea acestuia dă 0% izomer *orto*[101]. În reacţiile de substituţie a *t*-butilbenzenilor, efectele sterice ale grupelor *t*-butil pot determina fie izomerizarea sau expulzarea acestei grupe, dacă substituţia în altă poziţie nu este posibilă[102], fie apariţia efectelor izotopice chiar şi în

[100a] J. H. RIDD, în „Accounts Chem. Res.", *4*, 248 (1971).

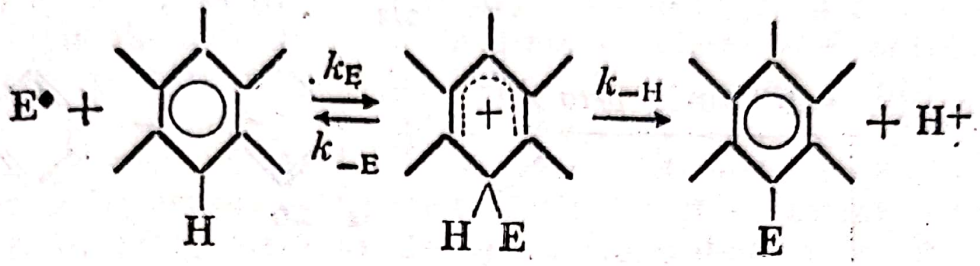
[100b] G. A. OLAH şi H. C. LIN, citat după G. A. OLAH[43b].

[101] G. A. OLAH şi N. A. OVERCHUCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 5786 (1965).

[102] A. W. BURGSTAHLER, P. L. CHIEN şi M. O. ABDEL-RAHMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5281 (1964); P. C. MYHRE şi M. BENG în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1568 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

acele reacţii în care în mod obişnuit nu sînt observate[28,29,30]. Apariţia efectelor izotopice cinetice este uşor explicată ţinînd seama de mecanismul substituţiei aromatice:



24

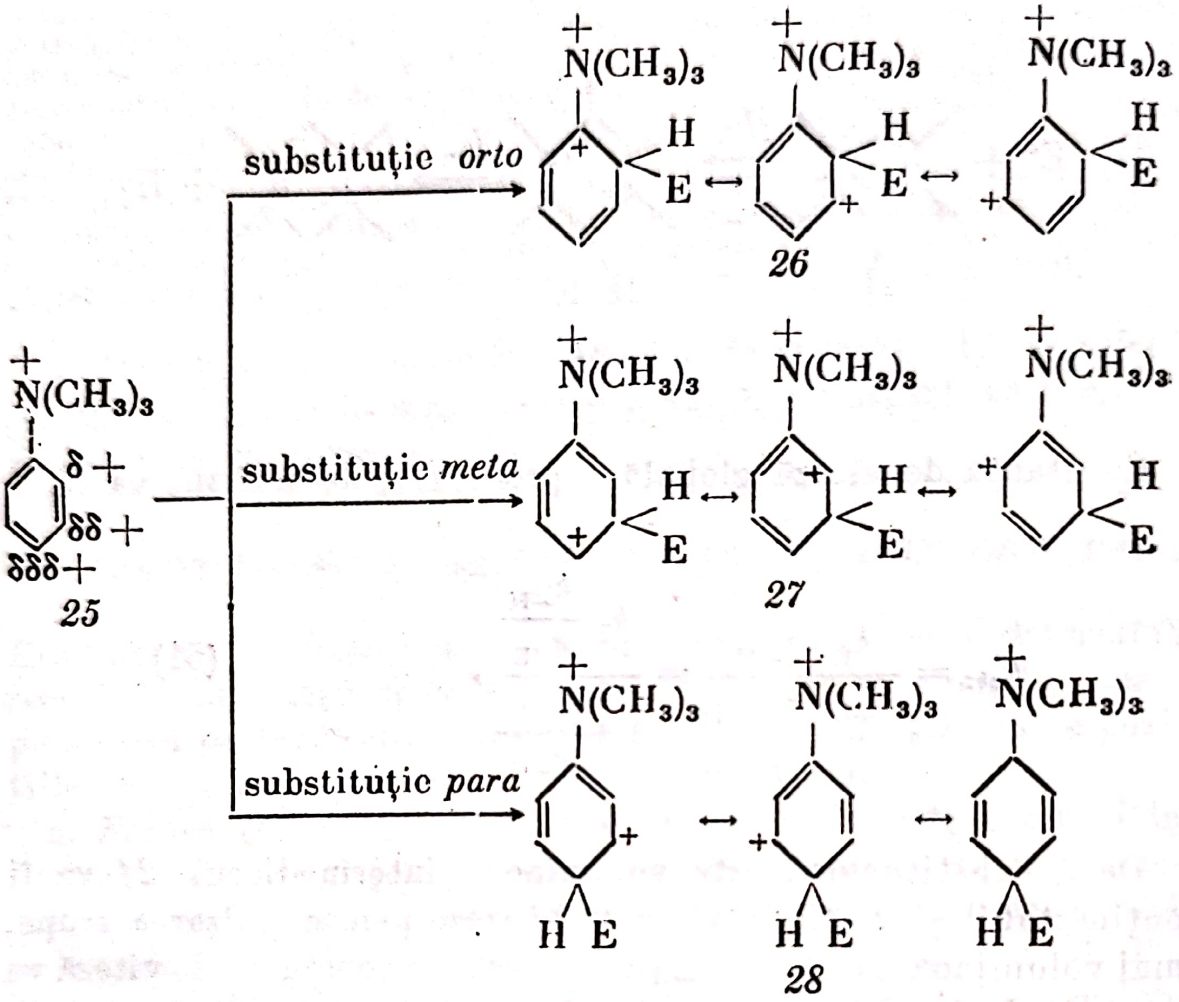
Constanta de viteză globală a procesului de mai sus va fi:

$$k_{obs} = \frac{k_E \cdot k_{-H}}{k_{-E} + k_{-H}} = \frac{k_E \dfrac{k_{-H}}{k_{-E}}}{1 + \dfrac{k_{-H}}{k_{-E}}} \qquad (51)$$

Dacă substituentul este voluminos, intermediarul *24* va fi puţin stabil şi va tinde să se stabilizeze prin expulzarea grupei mai voluminoase ($k_{-E} > k_{-H}$). În acest caz constanta de viteză va depinde de k_{-H} şi prin aceasta efectul izotopic va fi observabil. Aceste concluzii au fost recent demonstrate de Illuminati şi col.[28].

b. *Efecte inductive*. Un efect $-I$ puternic va micşora proporţia de izomer *orto* şi o va mări pe cea a izomerului *para*, în timp ce un substituent cu efect $+I$ puternic va mări proporţia de izomer *orto* în defavoarea izomerului *para*. Efectele inductive nu pot explica orientarea în totalitatea ei. Astfel considerînd numai aceste efecte, în reacţiile ionului de trimetilaniliniu, *25*, am deduce că izomerul *para* ar trebui să fie favorizat. Această

presupunere nu este verificată însă în practică. În realitate factorii care determină în acest caz raportul dintre diverșii izomeri sînt stabilitățile complecșilor σ corespunzători (*26*, *27*, *28*).



Se vede imediat că structurile *26* și *28* corespunzînd atacului *orto* și *para* sînt mai puțin stabile în comparație cu structura *27*, datorită repulsiei electrostatice (sarcini identice la atomii adiacenți).

În plus, atacul în *orto* este defavorizat și steric. Rezultă că substituția lui *25* va da preponderent produs *meta*-substituit, urmat de *para*-substituit, concluzie confirmată de rezultate experimentale recente[103].

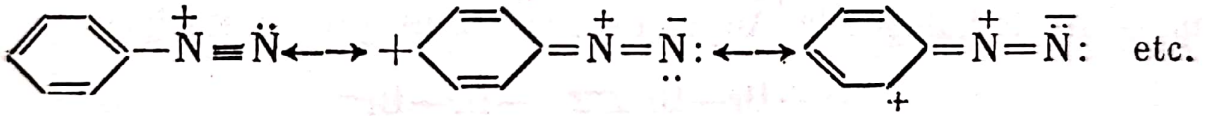
[103] J. H. RIDD și J. H. P. UTLEY, în „Proc. Chem. Soc.", *1964*, 24.

Scanned with OKEN Scanner

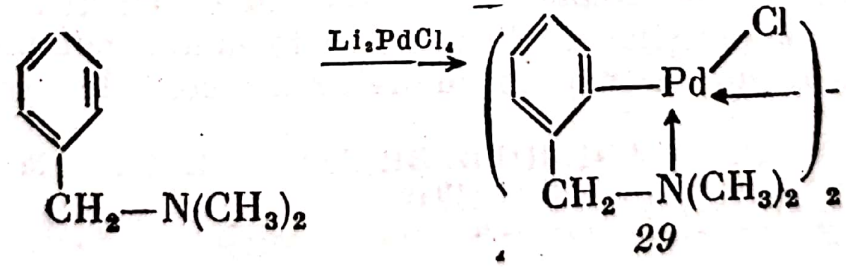
În mod similar deducem că în cazul halogenobenzenilor substituţia trebuie să decurgă preferenţial în *para*, deoarece complecşii σ de tip *21* (vezi p. 345) sînt cei mai stabili[59]. În consultarea datelor din tabelul VI.3 trebuie avut în vedere că factorul statistic este favorabil poziţiei *orto*.

c. *Efecte de conjugare*. Efectele de conjugare $+E$ vor favoriza proporţia de *para*-derivat, în timp ce efecte $-E$ puternice vor favoriza proporţia de *orto*-derivat, în acord cu stabilitatea mai mare a structurii *para*-chinoide faţă de structura *orto*-chinoidă a complecşilor σ. Astfel în nitrarea nitrobenzenului (efect $-E$ puternic al grupei NO_2) cu tetrafluoborat de nitroniu se obţine 8% *orto*, 90% *meta* şi 2% *para*-dinitrobenzen[104]. În schimb, halogenarea acetanilidei (efect $+E$ al grupei NHAc) dă 100% izomer *para*[105].

d. *Reactivitatea reactantului electrofil*. Un reactant electrofil puţin reactiv (deci mai stabil) va avea timp să discearnă între poziţia *para* şi *orto*, alegînd de preferinţă poziţia cea mai reactivă. Un exemplu clasic în acest sens îl constituie reacţia de cuplare a sărurilor de diazoniu, care decurge în marea majoritate a cazurilor în poziţia *para*[8a]. Ionul de diazoniu, stabilizat prin conjugare internă, este mult mai stabil decît ceilalţi reactanţi electrofili.



e. Studii recente arată că stările de tranziţie ciclice, precum şi formarea de produşi chelatici pot favoriza substituţia *orto*. Astfel în cazul reacţiei de substituţie a benzildimetilaminei[106] cu tetracloropaladat de litiu formarea complexului chelatic *29* joacă un rol important în orientare.



29

[104] G. A. OLAH şi S. J. KUHN, rezultate citate după[43].
[105] P. B. D. De La MARE în „J. Chem. Soc.", *1954*, 4450.
[106] A. C. COPE şi R. C. FRIEDRICH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 909 (1968).

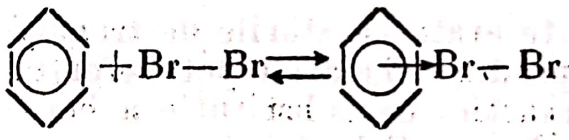
Scanned with OKEN Scanner

4. MECANISME ȘI REACTIVITATE ÎN CELE MAI IMPORTANTE REACȚII DE SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ AROMATICĂ

4.1. REACȚIA DE HALOGENARE

Se știe de multă vreme că halogenii formează complecși cu hidrocarburile aromatice[42,107,108,109]. Reacțiile de formare a acestor complecși sînt reversibile iar constantele de echilibru se pot ușor determina spectrofotometric. Astfel o soluție de iod în benzen prezintă pe lîngă maximul de absorbție binecunoscut de la 5000 Å și un maxim în regiunea 2970 Å care nu se observă la soluția iodului în hexan[107]. În cazul bromului apare de asemenea un maxim în aceeași regiune, 2930 Å. Constantele de echilibru variază cu natura hidrocarburii aromatice, iar stabilitatea acestor compuși paralelizează destul de bine bazicitatea hidrocarburilor aromatice respective față de HF, precum și stabilitatea complecșilor cu ion de argint[40,41]. Pentru o hidrocarbură aromatică oarecare stabilitatea complecșilor rezultați cu diverse molecule de halogen descrește, în funcție de acestea, în ordinea $ICl > I_2 > Br_2$, adică în același sens în care descrește stabilitatea ionilor de trihalogenură, formați din ioni de halogen și molecule de halogen[110]. Aceasta sugerează un proces similar:

$$I^- + Br—Br \rightleftarrows I—Br—Br^-$$

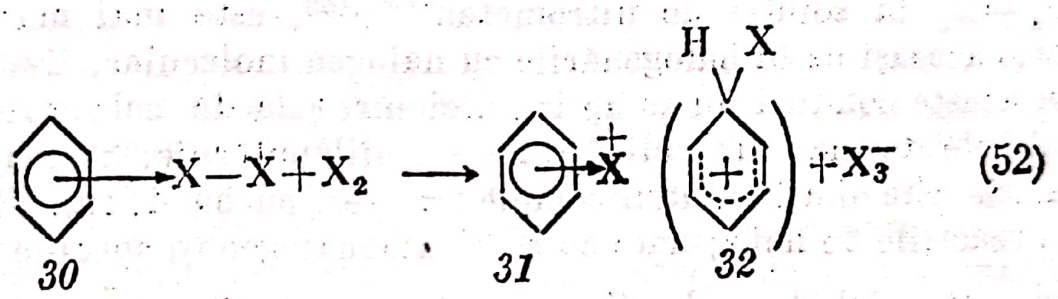


Asemenea complecși sînt cunoscuți astăzi sub numele *de complecși de transfer de sarcină*[111] și corespund în cazul substituției aromatice, complecșilor π. Cu toate că formarea complecșilor π ai hidrocarburilor aromatice cu halogenii este de necontestat,

[107] H. A. BENESI și J. H. HILDEBRAND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 2832 (1948); *ibidem*, *71*, 2703 (1949).
[108] R. S. MULLIKEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 600 (1950); *ibidem*, *74*, 811 (1952).
[109] L. J. ANDREWS și R. M. KEEFER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 4500 (1952).
[110] R. L. SCOTT, „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 1550 (1953).
[111] G. BRIEGLEB, *Electronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer — Verlag, Berlin, 1961.

vitezele reacţiilor de halogenare a hidrocarburilor aromatice sînt (în majoritatea cazurilor) comparabile cu stabilităţile complecşilor σ a acestor hidrocarburi şi nu cu cele ale complecşilor π. Faptul nu este surprinzător, deoarece energiile de activare în formarea complecşilor π sînt mici, şi deci această etapă nu poate fi determinantă de viteză[30]. Pe de altă parte, aceşti complecşi nu prezintă tendinţa de a trece în produşi de substituţie decît în prezenţa catalizatorilor.

Ecuaţiile de viteză stabilite în cazul bromurării şi iodurării în acid acetic sau în alţi dizolvanţi (nepolari) conţin termeni de ordin superior[7,8] în halogen, fapt care este interpretat prin necesitatea intervenţiei unei a doua molecule de halogen, în etapa determinantă de viteză. Această moleculă este necesară ca să transforme complexul π, *30*, format într-o reacţie rapidă, într-un complex π orientat, *31*, sau într-un complex σ *32*:



(52)

În reacţiile de clorurare, vitezele de reacţie sînt riguros de ordinul doi, ceea ce se explică uşor prin stabilitatea redusă a ionului Cl_3^- (vezi şi reacţiile de adiţie electrofilă ale alchenelor). Dispariţia termenilor de ordin superior din ecuaţia de viteză a reacţiilor de halogenare este observată în cazul creşterii fie a reactivităţii substratului aromatic[58], fie a proprietăţilor de ionizare ale dizolvantului. Astfel bromurarea în acid trifluoracetic, unul dintre cei mai buni ionizanţi, este o reacţie riguros de ordinul doi în domenii largi de concentraţie a bromului[112]. Aceste rezultate sînt în acord cu schema de reacţie de mai sus (52). Într-un dizolvant cu putere mare de ionizare, compusul *30* poate trece direct în *31* sau *32* fără a fi nevoie de intervenţia unei alte molecule de halogen. Cinetica de ordin superior, dependenţa formei ecuaţiei de viteză de condiţiile de mediu şi de structură

[112] H. C. BROWN şi R. H. WIRKKALA în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1447 (1966).

a substratului, formarea reversibilă rapidă a complecșilor π și tendința slabă a acestora de a trece în produși de substituție demonstrează că în halogenările cu halogen molecular atacul la nucleul aromatic este produs de molecula de halogen. Diagrama de energie potențială este si nilară curbei *B* din fig. VI.2. Aceasta explică selectivitățile de substrat și de poziție mari, observate în astfel de halogenări.

Diferite par a fi halogenările cu halogen molecular în prezența catalizatorilor de tip Lewis (vezi tabelul VI.3). Aceste halogenări prezintă selectivitate de substrat mică, asemănătoare cu selectivitatea observată în reacțiile Friedel-Crafts (vezi secțiunea 4.3) și în nitrările cu ion de nitroniu (vezi secțiunea 4.2 și tabelul VI.3). Selectivitatea de poziție, atît în halogenarea alchilbenzenilor cît și a halogenobenzenilor cu $FeCl_3$—Br_2 sau $FeCl_3$—Cl_2 în soluție de nitrometan[68,69,100], este mai mare și practic aceeași ca în halogenările cu halogen molecular, Evident că în aceste condiții nu se aplică nici o regulă de selectivitate iar datele de mai sus indică un electrofil puternic. Starea de tranziție este similară unui complex π (vezi curba *A*, fig. VI.2).

În reacțiile de halogenare cu acizi hipohalogenoși speciile care produc atacul hidrocarburii aromatice pot fi X^+, $X\overset{+}{O}H_2$, XOY (Y-un rest acil, de ex. CH_3CO, halogen) sau XOH[7, 113,114,115]. Astfel de la Mare și col.[113,114] au stabilit că în clorurarea derivaților aromatici cu acid hipocloros în mediu acid expresia de viteză depinde de natura derivatului aromatic. În cazul anisolului viteza de reacție depinde numai de concentrația acidului hipocloros și a catalizatorului acid, fiind independentă de concentrația hidrocarburii aromatice. Mai mult, constanta de viteză observată are aceeași valoare cu constanta reacției de adiție a acidului hipocloros la olefine în condiții similare. Scăderea reactivității derivatului aromatic face ca acesta să apară în ecuația de

[113] P. B. D. De La MARE, E. D. HUGHES și C. A. VERNON, în „Research", *3*, 192, 242 (1950).
[114] P. B. D. De La MARE, A. D. KETLEY și C. A. VERNON, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 1290.
[115] P. B. D. De La MARE, I. C. HILTON și C. A. VERNON, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 4039.

Scanned with OKEN Scanner

viteză. Aceste fapte demonstrează intervenția următoarelor reacții de echilibru premergătoare:

$$ClOH + H_3^+O \overset{rapid}{\rightleftharpoons} Cl\overset{+}{O}H_2 + H_2O \qquad (53)$$

$$Cl\overset{+}{O}H_2 \overset{încet}{\rightleftharpoons} Cl^+ + H_2O \qquad (54)$$

Dacă adiția acidului hipocloros se face în acid acetic, se poate demonstra că specia activă este acetatul de cloroniu[115], *33*. Intervenția anhidridelor mixte ale acizilor hipohalogenoși cu acidul acetic, în reacțiile de halogenare, a fost studiată mai recent de Andrews și col.[116,117], autorii studiind și echilibrul de mai jos:

$$(CH_3COO)\,Hg + X_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} CH_3COOX + CH_3COOHgX.$$
33

Cele mai mari constante de echilibru, K, au fost găsite în cazul iodului. Din constantele de viteză obținute de Andrews[116,117] și de la Mare[115] rezultă însă că reactivitatea acetaților de halogenoniu scade în ordinea BrOAc > ClOAc > IOAc. Această neconcordanță se consideră a fi rezultatul intervenției unei reacții catalizate de acizi[117], în care rezultă probabil și specii mai reactive, de tip X^+ sau $X\overset{+}{O}H_2$. Acetații de halogenoniu sînt considerați a fi speciile active și în iodurările în prezența acidului peracetic[16] drept oxidant.

Selectivitățile de substrat și de poziție în halogenările cu acizi hipohalogenoși sînt moderate. Astfel, în bromurarea cu acid hipobromos a benzenului și toluenului, k_T/k_B este 36,6 iar *m*-bromtoluenul reprezintă 2,3%[118]. În mod similar, în clorurarea toluenului cu acid hipocloros, k_T/k_B este 60 iar izomerul *meta* reprezintă 2,2%[119]. De remarcat în aceste reacții este procentul ridicat de

[116] Y. HATANAKA, R. M. KEEFER și L. J. ANDREWS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4280 (1965).
[117] E. M. CHEN, R. M. KEEFER și L. J. ANDREWS, în „J. Amer. Chem. Soc., *89*, 428 (1967).
[118] P. B. D. De La MARE și J. T. HARVEY, în „J. Chem. Soc.", *1956*, 36.
[119] P. B. D. De La MARE, J. T. HARVEY, M. HASSAN și S. VARMA, în „J. Chem. Soc.", *1958*, 2756.

Scanned with OKEN Scanner

izomer *orto* (74,6% în clorurare și 70,3 în bromurare). Conform celor discutate anterior aceasta indică o specie mult mai reactivă decît molecula de halogen și destul de instabilă pentru a nu discerne între reactivitățile pozițiilor *orto* și *para*. Făcînd comparație și cu reactivitățile în nitrarea cu HNO_3 (vezi tabelul VI.3 și secțiunea 4.2) admiterea ionilor de tip X^+ în aceste reacții pare destul de plauzibilă.

Tratarea hidrocarburilor aromatice cu peroxid de benzoil și halogenură de litiu în dimetilformamidă duce la formarea de halogenobenzeni[120]. Prezența peroxidului de benzoil ar sugera o reacție radicalică. Cu toate acestea, distribuția izomerilor este similară cu distribuția observată în halogenările cu halogen molecular și diferită de cea găsită în halogenările cu X^+. Produșii de reacție nu conțin produși de descompunere radicalică. Aceste fapte, precum și formarea acidului benzoic în raport stoechiometric (în reacții radicalice de tip Hunsdiecker nu se formează C_6H_5COOH), sugerează mecanismul:

$$(C_6H_5{-}COO)_2 + X^- \longrightarrow C_6H_5COOX + C_6H_5{-}COO^-$$

$$C_6H_5{-}COOX + X^- \longrightarrow C_6H_5{-}COO^- + X_2 \text{ etc.}$$

În concluzie, reacțiile de halogenare studiate implică atacul direct al speciilor electrofile formulate în tabelul VI.1 la nucleul aromatic. Halogenările cu halogen molecular sînt reacțiile cele mai lente, selectivitatea de substrat și poziție a acestora fiind însă cea mai mare (vezi tabelul VI.3); etapa determinantă de viteză pare a fi formarea complecșilor σ (vezi tabelul VI.4). Halogenările cu acizi hipohalogenoși sau derivații acestora, precum și halogenările cu catalizatori Lewis sînt reacții mai rapide, ele prezentînd selectivitatea de substrat mult mai redusă, ceea ce indică o stare de tranziție similară stării inițiale, eventual un complex π. Reacțiile catalizate de acizi Lewis mai prezintă o particularitate, anume reversibilitate în reacție, ceea ce face să fie privite ca variante ale reacției Friedel—Crafts[58].

[120] J. K. KOCHI, B. M. GRAYBILL și M. KURZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5257 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

4.2. REACȚIA DE NITRARE

Dintre reacțiile de substituție electrofilă aromatică reacția de nitrare este cel mai mult studiată sub aspectul mecanismului de reacție. Aceasta pe de o parte datorită caracterului ireversibil al reacției, iar pe de altă parte datorită faptului că reacția se poate opri ușor la faza de mononitrare.

Nitrarea compușilor organici se poate efectua în cele mai felurite condiții și se consideră că toate implică ionul de nitroniu, NO_2^+, drept specie electrofilă[7,52]. Admiterea intervenției acestei specii a fost propusă încă de mult de Euler[121] și admisă ulterior de Hantzsch[122], Ri și Eyring[123], Ingold și col.[90].

Mecanismul reacțiilor de nitrare cu acid azotic a fost sistematic studiat de Ingold, Hughes și col.[79,90,124-133]. Nitrările cu săruri de nitroniu fac obiectul studiilor mai recente întreprinse de Olah și col.[32,55,98,99,134].

Reacțiile de nitrare au trăsături foarte asemănătoare halogenărilor cu acizi hipohalogenoși și cu halogen molecular în prezența catalizatorilor Lewis.

[121] H. EULER, în „Liebigs Ann. Chem.", *330*, 280 (1903).
[122] A. HANTZSCH, în „Ber. dtsch. Chem. Ges.", *58*, 941 (1925).
[123] T. RI și E. EYRING, în „J. Chem. Phys.", *8*, 433 (1940).
[124] G. A. BENFORD și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1938*, 929.
[125] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și R. I. REED, în „Nature", *158*, 448 (1946).
[126] E. S. HALBERSTADT, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2441.
[127] V. GOLD, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și G. H. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2452.
[128] V. GOLD, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2467.
[129] R. J. GILLESPIE, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2473, 2552.
[130] D. R. GODDARD, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2559.
[131] C. K. INGOLD, D. J. MILLEN și H. G. POOLE, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2576.
[132] C. A. BUNTON, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, D. I. H. JACOBS, M. H. JONES, C. J. MINKOFF și R. I. REED, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2628.
[133] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și R. B. PEARSON, în „J. Chem. Soc.", *1958*, 4357.
[134] G. A. OLAH, S. J. KUHN, S. H. FLOOD și J. C. EVANS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3687 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, nitrarea cu acid azotic în dizolvanți anorganici (HNO_3, H_2SO_4 etc.) sau în dizolvanți organici (nitrometan, acid acetic) poate fi o reacție de ordinul zero, întîi sau doi, depinzînd de natura mediului și a hidrocarburii aromatice. Nitrările în acid sulfuric sînt printre cele mai rapide reacții și sînt întotdeauna de ordinul doi (ordinul întîi în raport cu hidrocarbura aromatică și ordinul întîi în acidul azotic), oricare ar fi reactivitatea hidrocarburii aromatice[125]. În acid azotic sau în nitrometan, cu acid azotic în exces, benzenul și alchilbenzenii se nitrează după o reacție de ordinul zero[124], iar halogenobenzenii și nitrobenzenul după o reacție de ordinul întîi în derivatul aromatic. Benzenul se poate nitra cu acid azotic în acid acetic fie după o ecuație de ordinul zero, fie după o ecuație de ordinul întîi, depinzînd de concentrația acidului azotic. În nitrările cu acid azotic apos[128], prezența apei nu modifică ecuația de viteză, ci modifică doar puțin constantele de viteză. Nitratul de amoniu sau de sodiu[126] și acidul azotos[125] întîrzie puternic reacțiile de nitrare, deși nu schimbă forma ecuației de viteză. Toate aceste fapte se pot interpreta[125] prin următorul mecanism:

$$HNO_3 + HNO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad (55)$$

$$H_2NO_3^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO_2^+ + H_2O \qquad (56)$$

$$ArH + NO_2^+ \xrightarrow{k_3} \left[Ar\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix} \right]^+ \longrightarrow ArNO_2 \qquad (57)$$

Echilibrul (55) este demonstrat de efectul adăugării ionului nitrat. Deoarece acțiunea acestuia micșorează numai viteza de reacție, fără a modifica forma ecuației de viteză, se deduce că electrofilul care substituie hidrocarbura aromatică nu este ionul de nitracidiu, $H_2NO_3^+$, ci o altă specie, ionul de nitroniu, NO_2^+. Faptul că reacțiile (55) și (56) sînt etape determinante de viteză în nitrările alchilbenzenilor și că ecuația de viteză nu se modifică prin adaos de apă arată că viteza reacției (57) este mai mare decît a reacției (56) ($k_3 > k_2$), adică ionul de nitroniu o dată format reacționează rapid cu hidrocarbura aromatică.

Scanned with OKEN Scanner

Această concluzie nu este susținută de lucrările recente ale lui Olah[134] care a arătat că reactivitatea tetrafluoboratului de nitroniu față de fluorbenzen, apă, benzen și toluen este în raportul 0,55:1:1,17:1,77. De aici ar rezulta că apa, benzenul și toluenul au aproximativ aceeași reactivitate față de ionul de nitroniu, ceea ce desigur nu este în acord cu concluzia de mai sus ($k_3 > k_2$).

Efectul de întîrziere produs de acidul azotos este explicat prin posibilitatea acestuia de a genera ion nitrat:

$$HNO_2 + HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_4 + H_2O \qquad (58)$$

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-. \qquad (59)$$

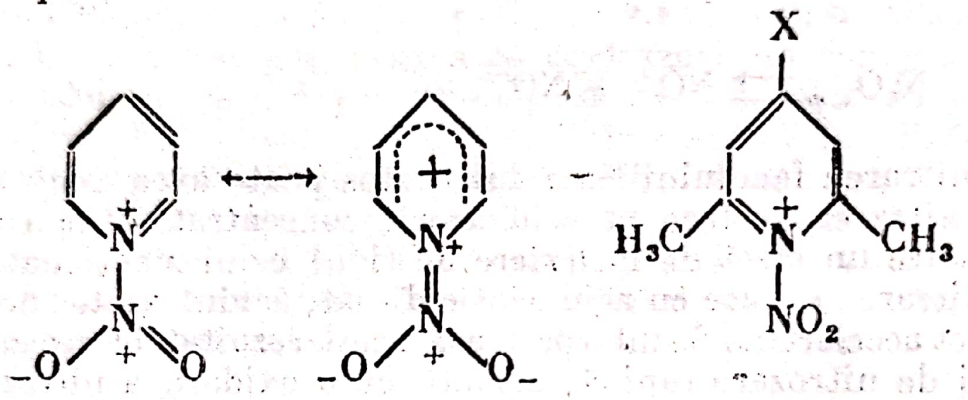
În nitrarea fenolului[132] acidul azotos poate avea două efecte. Dacă nitrarea se face în acid azotic concentrat, atunci acidul azotos are un efect de întîrziere de tipul celui menționat, dacă însă nitrarea se face cu acid azotic diluat, acidul azotos prezintă un efect accelerant. Se interpretează acest rezultat în sensul unei reacții de nitrozare rapidă, urmată de o oxidare a nitrozofenolului la nitrofenol[132].

Asemănarea nitrării cu reacțiile de halogenare trebuie căutată și în alte caracteristici. Nitrările cu acid azotic prezintă o selectivitate de substrat moderată (k_T/k_B = cca. 20—30) cuplată cu o selectivitate de poziție relativ mare ($m\%$ = cca. 2—3%). În schimb, nitrările cu săruri de nitroniu, de tipul tetrafluoboratului de nitroniu, au o selectivitate de substrat excepțional de mică[98,99], selectivitatea de poziție fiind relativ mare ($m\%$ = cca. 2—3%). Această comportare este de asemenea similară halogenărilor cu acid hipohalogenos sau cu halogeni în prezență de catalizatori Lewis. Valorile constantelor ρ dau de asemenea indicații prețioase: pentru nitrare și halogenare aceste valori sînt foarte apropiate, —6,0 respectiv —6,2[135], ceea ce demonstrează înrudirea dintre cele două tipuri de reacții. În fine, o ultimă asemănare este faptul că ambele reacții nu prezintă, decît rar, efecte izotopice[28,29], și numai atunci cînd nucleul este substituit cu multe grupe voluminoase.

Sînt indicații care arată că scăderea reactivității ionului de nitroniu sau mai bine zis a precursorului lui poate modifica selec-

[135] P. C. MYHRE, în „Acta Chem. Scand.", *14*, 219 (1960).

tivitățile observate. Astfel, complexul format între tetrafluoborură de nitroniu și piridină, *34*, nu are de loc tendința de a ceda grupa nitro unui substrat aromatic la temperatura camerei. Dacă în pozițiile *orto* se introduc însă grupe metil, ca în *35*, posibilitățile de conjugare sînt împiedicate datorită efectelor sterice și acești derivați pot nitra benzenul sau toluenul[136]. Complexul *35* este însă mult mai puțin reactiv decît fluoboratul de nitroniu, $NO_2^+BF_4^-$, și ionul de nitracidiu, $H_2NO_3^+$, deoarece derivații piridinici sînt baze mai puternice decît apa. Într-adevăr k_T/k_B crește la 44,5 pentru electrofilul *35* (X = OCH_3):



34 *35*

Natura mediului contează foarte mult în nitrările cu acid azotic, așa cum rezultă din Tab. VI.5:

TABELUL VI. 5

Nitrarea alchilbenzenilor cu acid azotic în medii diferite (temperatura = 25°C)[a].

Hidrocarbură aromatică	Viteză relativă (k_r) în:			
	H_2SO_4 68,3%	H_2SO_4 77%	$HClO_4$ 61,05%	Sulfolan (7,5% aq)
Benzen	1	1	1	1
Toluen	17	5	19	20
o-Xilen	38	—	—	61
p-Xilen	38	—	84	114
Mezitilen	36	—	78	350

[a] După R. G. COMBES și colab., în „J. Chem. Soc. (B)", *1968*, 800; *1969*, 1.

[136] C. A. CUPAS și R. L. PEARSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4742 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Se observă din tabelul de mai sus că activarea produsă de introducerea unei grupe metil este rapid nivelată, în acid sulfuric de 68% atingîndu-se o limită pentru k_r de cca 40, indiferent de numărul și poziția grupelor metil introduse în nucleu. Această nivelare depinde de aciditatea mediului (deci de concentrația ionilor NO_2^+). S-a admis că acest raport limită este determinat de *viteza limită de întîlnire* [136a] *(limiting encounter rate)* a unui ion de nitroniu cu substratul aromatic, reacție care duce la o *pereche de întîlnire (encounter pair)* între aceștia:

$$NO_2^+ + ArH \rightleftharpoons \underset{\text{Pereche de întîlnire}}{ArH \cdot NO_2^+} \rightleftharpoons Ar\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NO_2\end{matrix} \longrightarrow ArNO_2.$$

După Ridd[100a] nu există nici un dubiu că aceste reacții decurg prin ion de nitroniu. În anumite condiții, viteza limită de întîlnire poate juca un rol important în cinetica globală, perechea de întîlnire fiind un intermediar discret de reacție (v. schema de mai sus). Această interpretare, așa cum a observat și Olah[43b], nu diferă prin nimic de schema substituției electrofile aromatice admisă de aceasta (v. pag. 339). Dacă intermediarului premergător complexului σ îi spunem complex π sau pereche de întîlnire, denumirea în sine nu are importanță. Important este faptul că premergător complexului σ mai trebuie să admitem și un alt intermediar.

Importanța factorilor sterici pentru nitrarea în pozițiile *orto* a fost recent subliniată de un studiu interesant a lui Tanida și col.[137a,b]. Deși nitrarea cu HNO_3 în CH_3NO_2 la 0°C a *izo*-propilbenzenului și *t*-butilbenzenului dă 23,2% respectiv 10,3% izomer *orto*, nitrarea în condiții similare a benzonorbornenei, *36*, și benzobiciclo-[2.2.2.]-octenei, *37*, dă α-nitro derivat (substituție

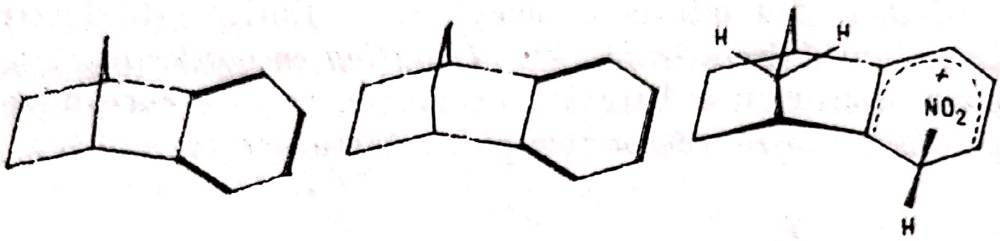
[136a] R. G. COMBES, R. B. MOODIE și K. SCHOFIELD, în „J. Chem. Soc. (B)", 800.

[137] a) H. TANIDA și R. MUNEYUKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4794 (1965);

b) H. C. BROWN, citat după H. TANIDA și col.[137a].

orto) numai în proporție de 6,9% respectiv 3,3%. Această împiedicare sterică numită *fused ortho-effect* după sugestia lui Brown[137b], se explică prin interacțiunea sterică puternică dintre grupa NO_2 din α și grupa metilenică din punte, în intermediarul *38*.

Efectul steric mai mare în aceste sisteme decît în sistemele



36 *37* *38*

aciclice se explică prin rigiditatea catenei. Efecte sterice de altă natură par a se manifesta în reacția de nitrare a toluenului la temperatură mai scăzută; s-a observat că proporția izomerului *orto* se micșorează odată cu scăderea temperaturii. Se admite că acest efect se datorește unui grad de solvatare mai mare a reactantului la temperatură joasă, care mărește în felul acesta cerințele lui sterice[138].

Formarea complecșilor σ în reacția de nitrare este dovedită prin izolarea complecșilor de acest tip de către Olah[33]. Ceea ce este mai puțin clar (și aceasta este valabil în general pentru toate reacțiile de substituție aromatică) este modul în care se produce atacul reactantului la nucleul aromatic. După Olah[134], în nici o reacție de nitrare nu apar specii NO_2^+ complet libere; chiar în nitrările cu săruri de nitroniu speciile active sînt perechile de ioni $NO_2^+ X^-$. În nitrările cu acid azotic apar precursori ai acestui ion sau ioni de nitroniu puternic solvatați, care se eliberează de atmosfera lor de solvent numai după ce a avut loc intervenția hidrocarburii aromatice. Această interpretare ar explica cauza pentru care Ingold și col. au ajuns la concluzia că hidrocarbura aromatică este mai activă în captarea ionului de nitroniu decît molecula de apă.

Ionii de nitroniu au fost evidențiați prin măsurători crioscopice[129] și studii de spectre Raman[131] ale soluțiilor de acid azotic

[138] B. C. FISCHBACK și G. H. HARRIS, rezultate citate de Olah[99].

în medii puternic acide. Studiile efectuate nu indică însă dacă acest ion este sau nu liber[134]. În ceea ce privește formarea de complecși σ sau π în etapa determinantă de viteză, selectivitatea de substrat a reacțiilor de nitrare (vezi tabelul VI.3) indică și în acest caz posibilitatea intervenției celor două situații ilustrate în fig. VI.2. Nici aici nu se poate spune dacă o selectivitate redusă indică sau nu formarea unui complex π sau numai a unei stări de tranziție similară acestuia; problema rămîne încă deschisă.

4.3. REACȚII DE ALCHILARE ȘI ACILARE FRIEDEL-CRAFTS

Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu derivați halogenați în prezență de clorură de aluminiu a fost descoperită de Friedel și Crafts în 1877 [139,140]. Dacă la început prin reacții Friedel-Crafts se înțelegeau numai reacțiile de acilare și alchilare cu catalizatori de tipul clorurii de aluminiu (catalizatori acizi Lewis), astăzi termenul de reacție Friedel-Crafts are un înțeles mult mai larg[141]. Practic aproape toate reacțiile de substituție electrofilă aromatică pot fi considerate drept variante ale reacțiilor Friedel-Crafts. În aceeași categorie intră și o serie de reacții ale alcanilor și alchenelor[142,143,144], reacții care vor fi expuse pe scurt tot în această secțiune. Gama catalizatorilor acestor reacții este foarte mare[145], cuprinzînd astăzi pe lîngă acizi Lewis[146] și acizi protonici Brönsted[147].

Din punctul de vedere al studiului mecanismelor de reacție, reacțiile Friedel-Crafts prezintă anumite inconveniente, și anume:

a. Reversibilitatea reacției. Echilibrele stabilindu-se deosebit de ușor în condițiile de lucru, produșii de reacție observați sînt produși de control termodinamic și nu de control cinetic.

[139] C. FRIEDEL și J. M. CRAFTS, în „Compt. rend.", *84*, 1392 (1877).
[140] Pentru un istoric al reacției, vezi G. A. OLAH și R.E.A. DEAR, citat[4], p. 1.
[141] Pentru definiții și domeniu v. G. A. OLAH în citat[4], p. 25.
[142] L. SCHMERLING în citat[9], cap. 54.
[143] L. SCHMERLING în citat[5], p. 1075.
[144] C. D. NENIȚESCU și A. T. BALABAN, în citat[6], p. 1033.
[145] G. A. OLAH, în citat[4], p. 201.
[146] M. BAAR și V. GUTMANN, în citat[4], p. 367.
[147] R. J. GILLESPIE, în citat[4], p. 169.

Scanned with OKEN Scanner

b. În cursul procesului de alchilare pot avea loc reacţii de polialchilare, deoarece produşii monoalchilaţi sînt în general mai reactivi decît cei nealchilaţi.

c. Reacţiile de polialchilare pot fi însoţite de reacţii de dezalchilare şi transalchilare (vezi p. 278).

d. Produşii alchilării primare pot suferi reacţii de izomerizare, alchilare şi dezalchilare în catenele laterale, reacţii caracteristice alcanilor în prezenţa catalizatorilor Friedel-Crafts.

e. Produşii secundari de reacţie (hidracizii, în alchilările cu derivaţi halogenaţi, acizii arensulfonici în alchilările cu esteri sulfonici) pot fi la rîndul lor catalizatori de reacţie complicînd astfel măsurarea constantelor de viteză.

4.3.1. Mecanismul reacţiilor de alchilare Friedel-Crafts

Reacţiile Friedel-Crafts al hidrocarburilor aromatice cu derivaţi halogenaţi şi esteri de acizi anorganici[148] pot fi privite ca reacţii de deplasare nucleofilă în care reactantul nucleofil este hidrocarbura aromatică[73,74]. Paralelismul dintre cele două reacţii nu este însă perfect. Principalele diferenţe constau atît în natura reactantului, cît şi în natura mediului de reacţie. În timp ce în substituţia nucleofilă obişnuită reactantul este o specie ionică sau o specie polară capabilă să polarizeze molecula substratului (derivatul halogenat), în alchilarea Friedel-Crafts, reactantul (hidrocarbura aromatică) este neionic, nepolar, avînd posibilitatea de a reacţiona în mai multe poziţii. Dizolvantul folosit în reacţiile Friedel-Crafts diferă şi el esenţial de dizolvanţii folosiţi în reacţiile de deplasare nucleofilă obişnuită. Acesta este de obicei chiar derivatul aromatic luat în exces sau un alt dizolvant organic puţin polar. Rolul dizolvantului, atît de important în reacţiile de substituţie nucleofilă, este preluat în parte de catalizatorii electrofili, acizii de tip Lewis. Dacă ar fi de făcut o comparaţie între alchilările Friedel-Crafts şi reacţiile de substituţie nucleofilă, comparaţia ar trebui să se limiteze numai la acele reacţii de deplasare nucleofilă care decurg în medii aprotice nepolare, de exemplu reacţiile trifenilclormetanului în benzen (vezi p. 170). Prin analogie cu aceste reacţii, trebuie să admitem că speciile ionice care apar în reacţiile Frie-

[148] F. A. DROHOVZAL, în citat[5], pp. 417 şi 641.

Scanned with OKEN Scanner

del-Crafts nu pot fi decît agregate ionice superioare în care perechile intime de ioni sînt speciile cele mai simple posibile.

În mecanismul reacției Friedel-Crafts, ca în orice reacție de substituție electrofilă aromatică, sînt de precizat următoarele probleme:

a) natura electrofilului și legat de aceasta natura echilibrelor premergătoare substituției;

b) natura stării de tranziție și a intermediarilor implicați în substituția propriu-zisă.

Deși, după cum se va arăta, nu există o unitate de păreri în literatură cu privire la răspunsurile exacte la cele două probleme, se poate totuși afirma că în linii generale alchilarea Friedel-Crafts este similară celorlalte reacții de substituție electrofilă a compușilor aromatici.

a. *Natura electrofilului* a provocat cele mai largi discuții în literatură. Studii cinetice[65-67,73,74,149-151] au stabilit că în alchilarea hidrocarburilor aromatice cu derivați halogenați în prezența halogenurilor de aluminiu sau galiu viteza de reacție este redată de o ecuație de ordinul trei (60):

$$\text{viteza} = k[\text{RX}]\,[\text{MeX}_3]\,[\text{ArH}]. \qquad (60)$$

Ecuația (60) este în acord cu o reacție, în care apar intermediari ioni de carbeniu:

$$\text{R}{-}\text{X} + \text{MeX}_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{R}^+\text{MeX}_4^- \qquad (61a)$$

$$\text{R}^+\text{MeX}_4^- + \text{ArH} \xrightarrow{k_2} \text{ArR} + \text{H}^+. \qquad (61b)$$

Această schemă este confirmată și de faptul că ordinea de reactivitate a derivaților halogenați, R—X, scade în sensul:

$$t\text{—Bu} > i\text{-Pr} \gg \text{Et} > \text{Me},$$

[149] H. C. BROWN și M. GRAYSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 6285, (1953).

[150] H. C. BROWN, L. P. EDDY și R. WONG în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 6275 (1953).

[151] H. JUNGK, C. R. SMOOT și H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2185 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

care corespunde ordinii de reactivitate într-o substituție nucleofilă unimoleculară. Schema de mai sus este, de asemenea, în acord cu selectivitatea de substrat și de poziție mică observată în cazul reacțiilor de izopropilare și etilare[67] (vezi și tabelul VI.3). Selectivitatea redusă arată că reactantul electrofil este o specie reactivă, în acord cu reactivitatea ionilor de carbeniu primari și secundari.

Tot în favoarea mecanismului implicînd ioni de carbeniu drept intermediari pledează și măsurătorile cinetice efectuate în cazul alchilării hidrocarburilor aromatice cu benzensulfonați de benzil substituiți în nucleul aromatic din restul benzil sau cu benzensulfonați de alchil[75,77]. Ioan, Țițeica și Nenițescu au găsit pentru aceste reacții o ecuație de viteză de ordinul trei:

$$\text{viteză} = k[PhSO_3R]\ [PhSO_3H]^2. \qquad (62)$$

Faptul că hidrocarbura aromatică lipsește din ecuația de viteză arată că etapa determinantă de viteză este formarea electrofilului. Implicarea a două molecule de acid benzensulfonic în etapa determinantă de viteză se explică prin utilizarea în această etapă a unei molecule de acid la ionizarea benzensulfonatului de alchil, iar a celeilalte molecule la solvatarea anionului de benzensulfonat[77]:

$$\begin{matrix} PhSO_3{-}R \\ + \end{matrix} \longrightarrow (PhSO_3HR)^+ + PhSO_3^- \ldots HSO_3Ph$$

$$2PhSO_3H$$

$$(PhSO_3HR)^+ \longrightarrow PhSO_3H + R^+.$$

Se constată de asemenea că constantele de viteză ale reacțiilor benzensulfonaților de benzil se corelează cu valorile σ, constanta de reacție ρ având o valoare negativă mare[75] ($\rho = -4{,}17$). Această constantă are același ordin de mărime cu valorile determinate în solvolizele unimoleculare ale derivaților de benzil[152]. În fine, alchilarea benzenului cu benzensulfonat de 2-butil optic activ are loc cu racemizare totală[153], ceea ce este desigur o altă

[152] H. C. BROWN, R. BERNHEIMER, C. J. KIM și S. E. SCHEPPELE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 370 (1967).

[153] C. D. NENITZESCU, V. IOAN și L. TEODORESCU, în „Chem. Ber.", *90*, 582 (1957).

indicație cu privire la apariția intermediară a ionilor de carbeniu.

Ecuația de viteză (60) poate corespunde și unui mecanism de tip bimolecular:

$$R{-}X + MX_n \rightleftharpoons \underset{39}{R{-}X{\longrightarrow}MX_n} \qquad (63a)$$

$$ArH + R{-}X{\longrightarrow}MX_n \longrightarrow ArR + MX_n + HX. \qquad (63b)$$

Se pot găsi suficiente argumente și în favoarea acestui mecanism. Astfel propilarea hidrocarburilor aromatice cu halogenuri de *n*-propil dă naștere la un amestec de *n*-propilarene și *i*-propilarene, proporția derivatului netranspus crescînd cu nucleofilicitatea hidrocarburii aromatice[74,154,155]. Dacă se ține seama de proporția în care se formează cei doi derivați, din constanta de viteză observată se poate calcula o constantă de viteză pentru substituția directă, conform următorului mecanism:

$$ArH + n\text{-}CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}X$$

$$\xrightarrow{MX_n}\begin{cases}\xrightarrow[\text{bimolecular)}]{k_2\ (\text{mecanism}} ArCH_2{-}CH_2{-}CH_3 \\ \xrightarrow[\text{unimolecular)}]{k_1\ (\text{mecanism}} CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow{ArH} ArCH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Constanta de viteză k_2, astfel calculată, arată că halogenura de *n*-propil este mai puțin reactivă decît halogenura de etil. Această ordine de reactivitate corespunde ordinii observate în substituția nucleofilă bimoleculară. Brown[74] trage de aici concluzia că în cazul halogenurilor de alchil există un spectru continuu de mecanisme pornind de la un mecanism tipic SN2 (halogenuri primare) la un mecanism tipic SN1 (halogenuri secundare și terțiare). Interpretarea aceasta necesită însă explicarea reac-

[154] R. M. ROBERTS și D. SHIENGTHONG în „J. Amer. Chem. Soc." *86*, 2851 (1964).

[155] V. N. IPATIEFF, H. PINES și L. SCHMERLING, în „J. Org. Chem.", *5*, 253 (1940).

tivității mari observată la halogenurile de etil în comparație cu halogenurile de metil.

Este foarte instructivă compararea comportării derivaților halogenați (primari, secundari și terțiari) față de pentaflorură de stibiu, un reactant de tip acid Lewis. Olah și col.[156,157,158,158a] au arătat că la tratarea derivaților fluoruranți cu SbF_5, cationii terțiari și secundari se formează preferențial, putînd fi apoi ușor studiați. Astfel, ionul de *t*-butil este singurul ion observabil rezultat din halogenurile de butil (primară, secundară și terțiară) iar din fluorura de *n*-propil rezultă ionul de izopropil[156]. Cu toate acestea, recent a putut fi evidențiat și un cation primar în aceste condiții. La tratarea fluorurii de etil cu SbF_5 în SO_2 la —78°, se formează inițial complecși donor-acceptor de tip *39*, în care se echilibrează apoi rapid toți atomii de carbon, hidrogen și fluor din complex. Interpretarea dată acestor rezultate[158a] este că complexul *39a* se află în echilibru rapid cu perechea de ioni *39b*, transformările menționate producîndu-se în această specie:

$$C_2H_5F + SbF_5 \longrightarrow \underset{39a}{C'H_3-C''H_2F\longrightarrow SbF_5} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{39b}{C'H_3-C''H_2^+SbF_6^-} \rightleftharpoons \underset{39c}{C''H_3-C'H_2^+SbF_6^-} \text{ etc.}$$

Echilibrarea atomilor de fluor dintr-un complex *39* a fost observată și în reacția similară a fluorurii de metil[158a]. Deși în acest caz apariția ionului de meteniu, CH_3^+, nu este atît de clar demonstrată, autorii înclină pentru formarea unui ion de carbeniu tricovalent și în acest caz.

b. *Starea de tranziție* în alchilarea aromatică de tip Friedel-Crafts corespunde din punct de vedere geometric unui complex π.

[156] G. A. OLAH, E. B. BAKER, J. C. EVANS, W. S. TOLGYESI, J. S. McINTYRE, I. J. BASTIEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1360 (1964).

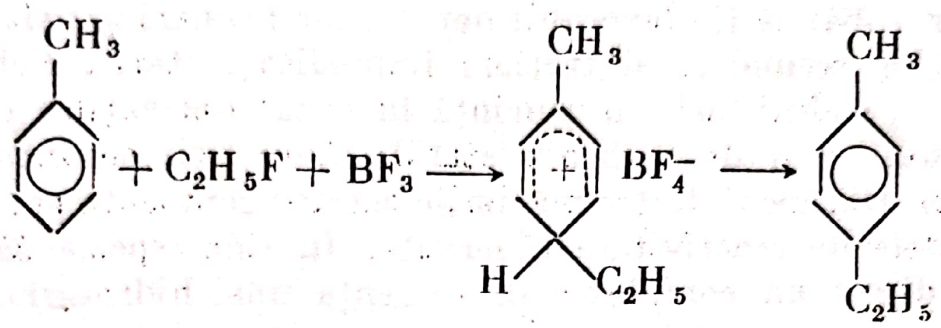
[157] G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI, S. J. KUHN, M. E. MOFFATT, I. J. BASTIEN, E. B. BAKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1328, (1963).

[158] G. A. OLAH, J. M. BOLLINGER și J. BRINICH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 2587 (1968).

[158a] G. A. OLAH, J. R. DeMEMBER, R. H. SCHLOSBERG și Y. HALPERN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 156 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

Această concluzie rezultă clar din selectivităţile mici de substrat şi poziţie (vezi tabelul VI.3). Este de asemenea un fapt bine dovedit că în reacţii apar complecşi σ. Olah şi col.[33,35] au reuşit să demonstreze formarea acestora prin izolarea lor la temperaturi joase, de exemplu:



40

Complexul *40* este stabil la —80°, încălzit însă la temperaturi mai mari de —15° se descompune în produsul de substituţie corespunzător.

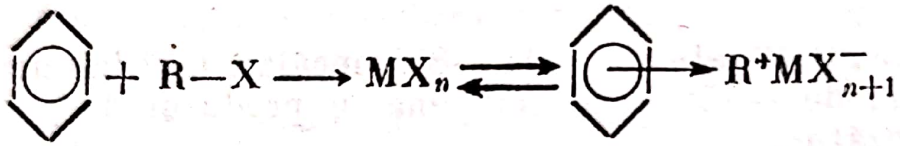
În concluzie, reacţia Friedel-Crafts a derivaţilor secundari şi terţiari este o reacţie care decurge cu siguranţă după mecanismul unimolecular redat prin ecuaţiile (61a) şi (61b). În cazul derivaţilor primari mecanismul ar putea să corespundă atît mecanismului unimolecular (61), cît şi mecanismului bimolecular (63). Incertitudinea provine din: ordinea de reactivitate (corespunzătoare mecanismului unimolecular), selectivitatea observată (mecanism unimolecular), lipsa unei izomerizări cantitative a derivaţilor primari şi corelarea reactivităţii nucleofile a hidrocarburilor aromatice cu proporţia de compus netranspus (mecanism bimolecular), considerente teoretice privind stabilitatea ionilor de carbeniu (mecanism bimolecular), identificarea complecşilor de tip *39* (mecanism bimolecular).

Ambiguitatea datelor experimentale poate fi interpretată dacă se ţine seama de interacţiunile care pot avea loc între derivatul halogenat şi catalizator:

$$R{-}X + MX_n \overset{k_1}{\rightleftharpoons} R{-}X{\rightarrow}MX_n \qquad (64)$$

$$R{-}X{\rightarrow}MX_n \overset{k_2}{\rightleftharpoons} R^+MX_{n+1}. \qquad (65)$$

Echilibrul (64) este un echilibru acid-bază între un acid Lewis (MX_n) și o bază Lewis (R—X). Constanta de echilibru va depinde de structura grupei R în același mod în care această grupă influențează bazicitatea aminelor $R—NH_2$ față de acizi Lewis[159] și a alcoolilor R—OH față de proton[160]. Este de așteptat ca echilibrul (64) să fie favorabil derivaților primari și nefavorabil derivaților secundari și terțiari împiedicați steric. Echilibrul (65) se va stabili însă cu ușurință în cazul derivaților capabili să formeze ioni de carbeniu stabili (benzilici, secundari sau terțiari). Din jocul dintre mărimile acestor constante pot rezulta diferențele de reactivitate observate. În fine, specia *39* poate forma direct un complex π în prezența unei hidrocarburi aromatice:



(66)

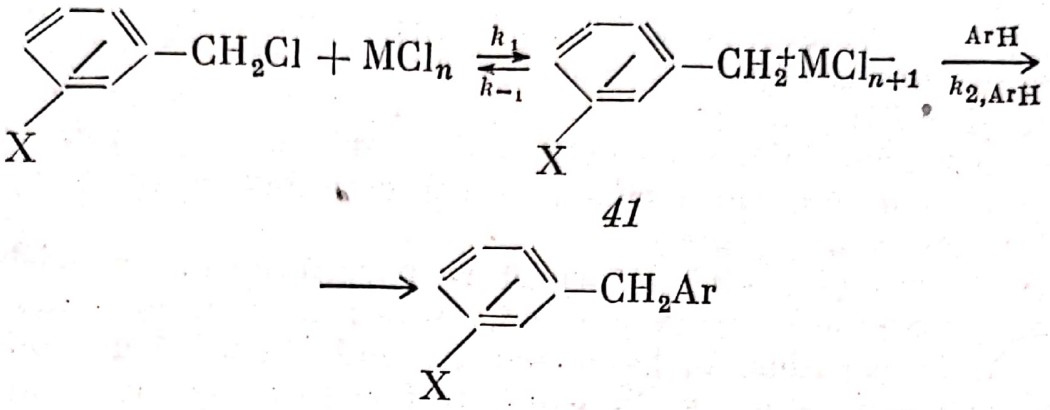
Formarea directă a complexului π, conform ecuației (66), va fi puțin influențată de natura hidrocarburii aromatice (deci selectivitate de substrat mică), iar trecerea rapidă a acestuia într-un produs de substituție nu va fi influențată, decît în mică măsură, de densitățile de electroni din diferitele poziții ale nucleului (deci selectivitate de poziție mică).

Procesele (64) și (66) corespund mecanismului unei deplasări nucleofile de tip unimolecular, în care dizolvantul (în cazul de față hidrocarbura aromatică) asistă ionizarea printr-un *push-mechanism* (vezi acolo). Această intervenție va fi mai puternică la derivații primari decît la cei secundari și terțiari, deoarece la aceștia din urmă accesibilitatea hidrocarburii aromatice la centrul reacției este împiedicată steric[101,154].

Este interesant că selectivitatea de substrat (raportul k_T/k_B) depinde uneori destul de mult de natura substituenților din agentul de alchilare. Astfel, în benzilarea toluenului sau benzenu-

[159] H. C. BROWN, H. BARTHOLOMAY, Jr. și M. D. TAYLOR în „J. Amer. Chem. Soc.", *66*, 435 (1944).
[160] P. D. BARTLETT și J. D. McCOLLUM, în „J. Amer. Chem. Soc." *78*, 1441 (1956).

lui conform ecuației (67), raportul k_T/k_B variază de la 2,5 pentru X = *p*-NO_2, la 97 pentru X = *p*-CH_3O.



41 (67)

Se poate spune[160a] că în reacția derivaților benzilici puțin reactivi (X = NO_2), starea de tranziție a formării complexului π este mai înaltă decît stările de tranziție corespunzătoare complecșilor σ (Fig. VI.2.A). Invers, în cazul derivaților ducînd la ioni de carbeniu stabili (X = *p*-CH_3O), formarea complecșilor π este rapidă, iar între selectivitatea de poziție și de substrat va exista o legătură directă (Fig. VI.2.B).

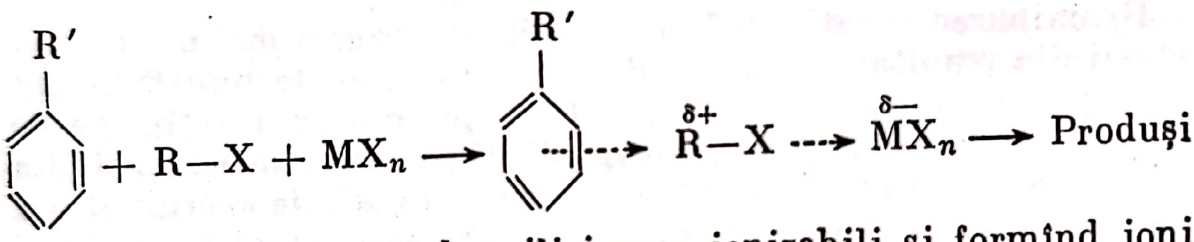
Examinarea ecuației (67) ne permite să tragem mai multe concluzii din rezultatele citate. Raportul k_T/k_B ar trebui să fie dat de raportul constantelor $k_{2,ArH}$. Dacă în ambele reacții, fie cu toluenul, fie cu benzenul, specia *41* dispare în același mod din sistem, ar trebui să se verifice o relație liniară de energie liberă de tip (68), în care indicii lui ρ au aceleași semnificații ca și indicii constantelor *k*.

$$\lg k_T/k_B = \lg k_{2,T}/k_{2,B} = (\rho_{2,T} - \rho_{2,B})\,\sigma_X = \rho_g \sigma_X. \qquad (68)$$

Cum în etapa de alchilare sarcina de la atomul de carbon benzilic dispare, constantele ρ_2 ar trebui să aibă semnul pozitiv, valoarea lui $\rho_{2,B}$ fiind mai mare decît valoarea lui $\rho_{2,T}$ (conform postulatului lui Hammond, reacția cea mai rapidă va avea starea de tranziție mai apropiată de starea inițială). Urmează că panta globală a corelării (68), ρ_g, va fi negativă, valoarea ei absolută fiind cu atît mai mică cu cît starea de tranziție va fi mai asemănătoare cu starea de tranziție a formării unui complex π. Reprezentarea valorilor lg k_T/k_B determinate de Olah, Tashiro

și Kobayashi[160a], funcție de valorile σ_X, duce la o curbă avînd două porțiuni distincte. Una dintre acestea, corespunzînd substituenților atrăgători de electroni (X = *m*-CH_3O, *m*-F, *p*-Cl, *m*-Cl și *p*-NO_2) are panta $\rho_g = -0{,}8$; cealaltă ramură, corespunzînd substituenților donori de electroni (X = *p*-CH_3O, *p*-CH_3 și *m*-CH_3) are panta $\rho_g = -3{,}9$. Acest rezultat este în acord cu schema (67) în care etapa alchilării (constantă de viteză $k_{2,ArH}$) corespunde fie formării unui complex π (ρ_g mic), fie unui complex σ (ρ_g mare).

Există însă și o altă interpretare bazată pe observațiile lui Nakane, Oyama și Natsubori[160b]. Acești autori au arătat că fluorura de etil (derivat halogenat cu tendință mică de ionizare) cu benzen sau toluen și fluorură de bor formează un complex ternar 1 : 1 : 1, în care legătura C—F nu este ruptă. Complexul corespunde ca structură unui complex π — orientat și se descompune în produși de alchilare Friedel-Crafts. Derivații benzilici puțin reactivi pot forma asemenea complecși în etapa determinantă de viteză, etapă premergătoare ionizării. Raportul k_T/k_B va depinde în acest caz de această etapă. Evident panta observată în corelarea cu valorile σ va fi mică.



În cazul derivaților benzilici ușor ionizabili și formînd ioni benzilici stabili, este însă mult mai probabil un mecanism de tip (67). Valoarea mare a pantei ρ_g arată că ionii benzilici dispar din sistem prin formare de complecși σ.

4.3.2. Reacții de acilare

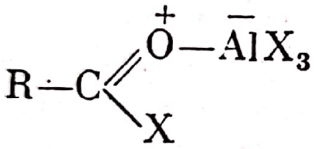
Se pot obține cetone aromatice prin reacția Friedel-Crafts[161] la tratarea halogenurilor acide, anhidridelor acide sau chiar aci-

[160a] G. A. OLAH, M. TASHIRO și S. KOBAYASHI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 6369 (1970).
[160b] R. NAKANE, T. OYAMA și A. NATSUBORI, în „J. Org. Chem." *33*, 275 (1968); *ibid*, *34*, 949 (1969).
[161] P. H. GORE, în citat[6], p. 1.

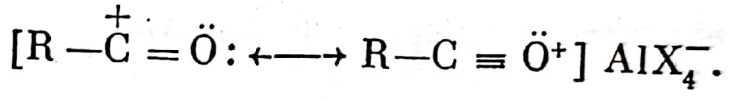
zilor[162,163] cu catalizatori de tip Lewis (AlX_3 etc.) sau Brönsted (H_2SO_4 etc.). Principala diferență între reacția de acilare și reacția de alchilare constă în proporția de halogenură de aluminiu folosită. Datorită formării de complecși între cetonele rezultate și clorura de aluminiu, aceasta din urmă trebuie luată în raport stoechiometric.

Aldehide aromatice nu se pot obține prin reacții Friedel-Crafts, deoarece halogenurile de formil nu sînt în general stabile. Prin modificarea metodei[164], ca de exemplu la utilizarea unui amestec de oxid de carbon, acid clorhidric hidrocarbură aromatică și clorură de aluminiu, Gatterman și Koch[165] au obținut aldehide aromatice. O variantă nouă[34,166] constă în tratarea fluorurii de formil (mai stabilă)[167] cu o hidrocarbură aromatică în prezență de fluorură de bor.

Se știe astăzi cu certitudine că halogenurile acide pot forma cu acizii Lewis mai multe tipuri de complecși 1:1 (*42a* și *42b*)[161];



42a



42b

Sărurile de aciliu (*42b*) pot fi puse în evidență cu ușurință prin studii RMN[157,168,169] efectuate asupra soluțiilor obținute din halogenura acidă în pentafluorură de stibiu. Reacțiile de acilare Friedel-Crafts decurg prin intermediari similari complecșilor formați în reacțiile de alchilare. Complecșii σ obținuți

[162] M. S. MALINOVSKI și F. F. KISLOVA, în „Zhur. obshchei Khim., *18*, 1643 (1948).

[163] R. J. SPEER, J. K. JEANES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 2443 (1958).

[164] G. A. OLAH și S. J. KUHN în citat[6], p. 1153.

[165] L. GATTERMANN și J. A. KOCH, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *30*, 1622 (1897).

[166] G. A. OLAH și S. J. KUHN, în „Chem. Ber.", *89*, 866 (1956).

[167] A. N. NESMEYANOV și E. I. KAHN, în „Ber. dtsch. chem. Ges." *67*, 203 (1934).

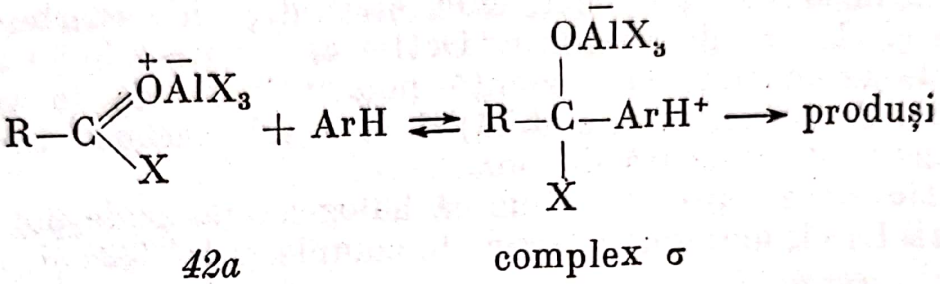
[168] G. A. OLAH și M. B. COMISAROW, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4442 (1966).

[169] G. A. OLAH și M. B. COMISAROW, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3313 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

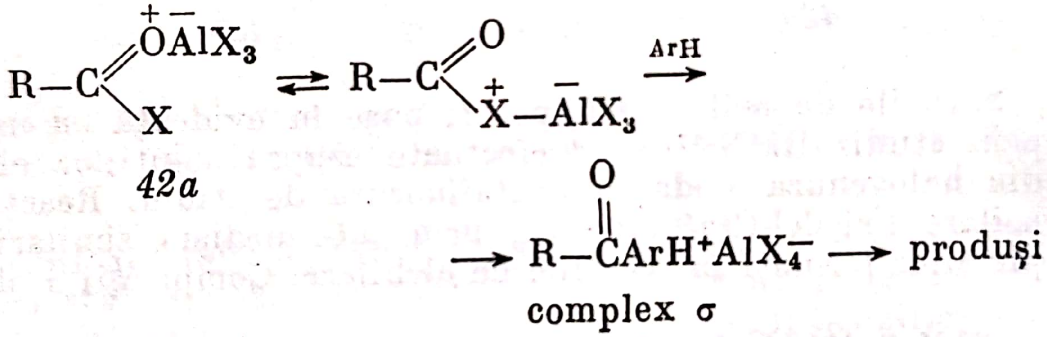
din sărurile de aciliu și hidrocarburi aromatice au fost izolați[33] la temperaturi joase. La temperaturi mai ridicate acestea se descompun în produși de substituție. Formarea complecșilor σ poate avea loc atît din complecșii *42a* cît și din sărurile de aciliu, *42b*, putîndu-se imagina următoarele tipuri de mecanisme[170]:

mecanism A



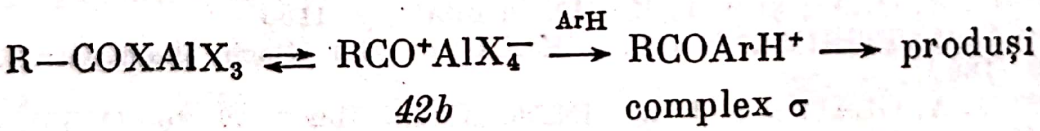
42a complex σ

mecanism B (deplasare directă)



42a

mecanism C



42b complex σ

Se pare că nu este posibil să se explice toate reacțiile de acilare cunoscute printr-un singur tip de mecanism[170]. În favoarea

[170] F. R. JENSEN și G. GOLDMAN, în citat[6], p. 1003.

ultimului mecanism au fost aduse numeroase dovezi de către Burton și Prail[171].

În ceea ce privește cinetica reacțiilor de acilare a compușilor aromatici, Brown și col.[172] au găsit că, în anumite limite de concentrație, viteza reacției de benzoilare și acetilare poate fi redată printr-o ecuație simplă (69), care nu poate distinge între cele trei mecanisme de mai sus:

$$\text{viteză} = k\,[\text{RCOXAlX}_3]\,[\text{ArH}]. \qquad (69)$$

Selectivitatea de substrat și de poziție pentru benzoilarea și alchilarea toluenului este relativ mare (vezi tabelul VI.3), aceasta corespunzînd unui reactant avînd o reactivitate mult mai mică decît ionii de carbeniu. Stabilizarea prin conjugare a ionului de aciliu, similară stabilizării din oxidul de carbon, poate fi o explicație plauzibilă a faptelor observate. Este de remarcat cerința sterică foarte mare în reacția de acilare a toluenului, *orto*-acetiltoluenul rezultînd numai într-o proporție de 1,17%[172].

Ca și în cazul benzilării (v. p. 385) în reacția de acilare selectivitatea de substrat depinde de natura substituenților din halogenura acidă [172a] deși într-o proporție mult mai mică. Astfel, în reacția de benzoilare a toluenului și a benzenului, raportul k_T/k_B variază între 52 (substituentul din nucleul benzenic, X = p-NO_2) și 233 (X = p-CH_3O). Aceasta este în acord cu stabilitatea mai mare a ionilor de aciliu (oxocarbeniu), decît a ionilor de carbeniu simpli.

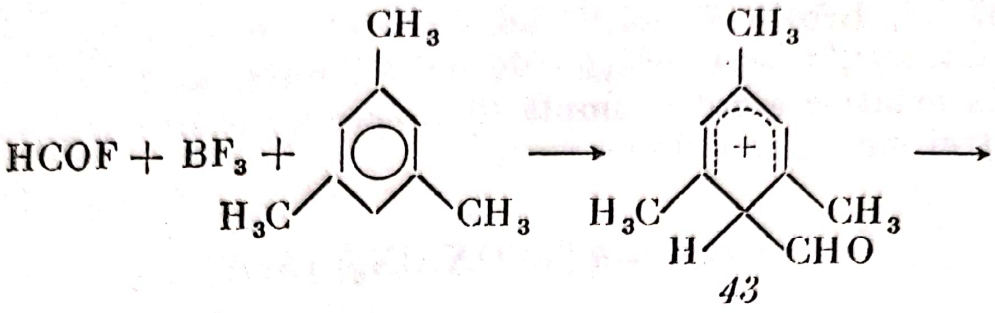
În cazul reacțiilor de formilare nu s-a găsit nici o dovadă pentru formarea ionului de formil la tratarea HCOF cu BF_3 sau la tratarea unui amestec de HF cu CO în SbF_5 la presiuni

[171] H. BURTON și P. F. G. PRAILL, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 1203 2034; *ibidem*, *1951*, 522, 529, 726; *ibidem*, *1953*, 827, 837.

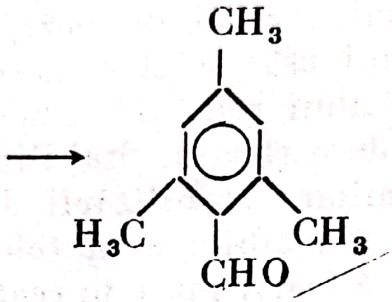
[172] H. C. BROWN, G. MARINO și L. M. STOCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 3308, 3310 (1959).

[172a] G. A. OLAH și S. KOBAYASHI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 6964 (1971).

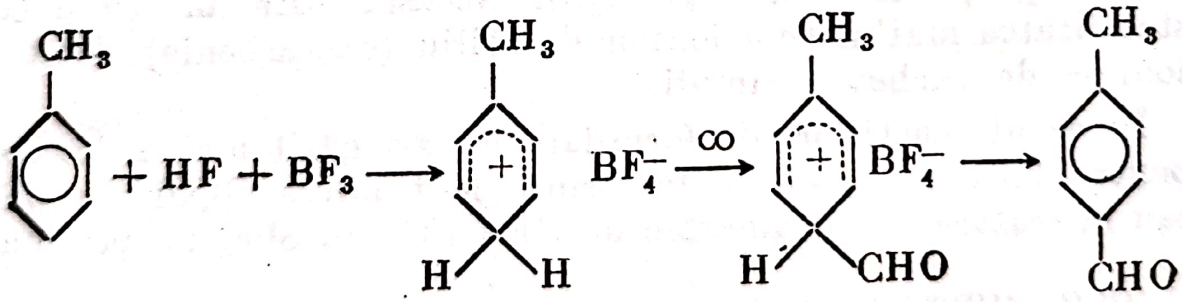
de 10 atm[173]. Cu toate acestea au putut fi identificaţi complecşi σ de tip *43* în reacţia[33]:



43



Există posibilitatea ca formarea complecşilor de tip *43* să decurgă printr-un complex protonat. Astfel Olah şi Kuhn[164] au observat că la tratarea toluenului cu HF, în prezenţă de BF_3, rezultă un complex, *44a*, care tratat ulterior cu CO se transformă într-un complex intens colorat, *44b*, similar cu *43*, din a cărui descompunere rezultă *p*-toluenaldehidă.



44a *44b*

[173] H. HOGEVEEN, A. F. BICKEL, C. W. HILBERS, E. L. MACKOR, C. MACLEAN, în „Rec. trav. chim.", *86*, 687 (1967).

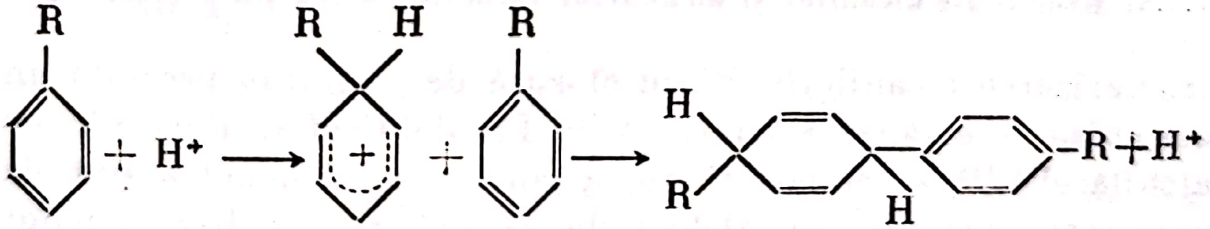
Scanned with OKEN Scanner

Captarea oxidului de carbon cu ajutorul unui ion de carbeniu pare a fi foarte probabilă și, după cum se va arăta în cele ce urmează, este sprijinită de multe alte fapte.

4.3.3. Reacții ale hidrocarburilor aromatice înrudite cu alchilarea și acilarea Friedel-Crafts

Există o serie de reacții care deși aparent nu par a fi înrudite cu reacțiile Friedel-Crafts, natura catalizatorilor precum și a intermediarilor de reacție permite totuși considerarea lor drept reacții înrudite cu acestea.

Astfel, în reacțiile de izomerizare ale halogenobenzenilor cu catalizatori Lewis[59-62] are loc și o reacție secundară, de arilare, în care fluorbenzenul este mai reactiv decît ceilalți halogenobenzeni. Deși se admite că în reacția Friedel-Crafts iau parte numai derivați halogenați cu reactivitate normală sau mărită, această reacție se explică totuși prin formarea de complecși între halogeno-derivați și acizii Lewis. Complexarea halogeno-derivatului slăbește legătura Ar—X, care devine astfel susceptibilă unui atac nucleofil. O altă reacție de arilare înrudită cu reacțiile Friedel-Crafts este condensarea dehidrogenantă a nucleelor aromatice[174] (reacție Scholl). Mecanismul acestei reacții, propus de Nenițescu și Balaban[174], are la bază observația că reacția Scholl necesită, pe lîngă $AlCl_3$, și HCl[175]:



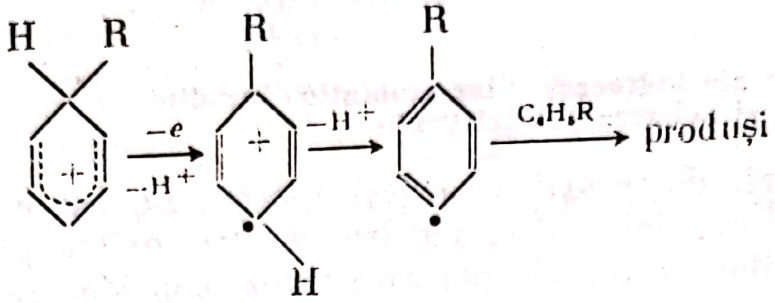
45 *46*

Autorii admit că ionul ciclopentadienic *45* atacă nucleul aromatic, formînd intermediarul *46*, care se aromatizează apoi prin cedarea unui ion de hidrură și a unui proton. După alți

[174] C. D. NENITZESCU și A. T. BALABAN în „Chem. Ber.", *91*, 2109 (1958); A. T. BALABAN și C. D. NENITZESCU, citat[5], p. 979.
[175] G. BADDELEY, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 994.

Scanned with OKEN Scanner

autori[176], ionul *45* se oxidează trecînd într-un radical liber care apoi arilează nucleul aromatic după un mecanism radicalic.



Reacţia de halogenometilare a hidrocarburilor aromatice[177] cu compuşi carbonilici şi hidracid implică specii de tipul $\overset{+}{C}H_2$—OH. Ţinînd seama că o asemenea specie este mai puţin reactivă datorită conjugării cu heteroatomul, reacţiile de halogenometilare ar trebui să prezinte o selectivitate mare de reacţie. Rezultatele obţinute de Brown şi Nelson[177] au arătat că într-adevăr în cazul clorometilării benzenului şi toluenului cu trioximetilenă şi $ZnCl_2$, în soluţii de HCl în acid acetic glacial, raportul k_T/k_B este 112, iar izomerul *meta* rezultă sub 1%.

Transpoziţia Fries[178], reacţiile de tip Houben-Hoesch[179] sînt variante ale reacţiei de acilare a derivaţilor aromatici.

4.3.4. Reacţii ale alcanilor şi alchenelor înrudite cu reacţia Friedel-Crafts

Izomerizarea alcanilor[180,181] cu clorură de aluminiu prezintă un mecanism asemănător cu reacţiile Friedel-Crafts. Reacţiile de alchilare[142,143] şi acilare[144] ale alcanilor şi alchenelor sînt de asemenea înrudite cu alchilările şi acilările hidrocarburilor

[176] J. J. ROONEY şi R. C. PINK, în „Proc. Chem. Soc.", *1961*, 142.
[177] H. C. BROWN şi K. L. NELSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 6292 (1953).
[178] A. GERECS, în citat[6], p. 499.
[179] W. RUSKE, în citat[6] p. 383.
[180] H. PINES şi J. M. MUVITY, în citat[9], cap. 39.
[181] H. PINES şi N. E. HOFFMAN, în citat[5], p. 1211.

Scanned with OKEN Scanner

aromatice. În cele ce urmează se vor discuta pe scurt fiecare din aceste tipuri.

Reacţiile de izomerizare. Alcanii sub influenţa clorurii de aluminiu suferă reacţii de izomerizare ducînd la alcani cu catene ramificate. Aceste reacţii joacă un rol de importanţă deosebit de mare în industria petrolieră[180,181]. Halogenurile de aluminiu folosite drept catalizatori nu au acţiune catalitică dacă sînt foarte bine purificate. Pentru ca reacţia să aibă loc este nevoie de prezenţa unui cocatalizator. Nenițescu[182] a arătat că apa poate funcţiona drept un cocatalizator şi că în aceste reacţii rezultă ca produs secundar hidrogenul[183]. Heldman[184] a constatat că în izomerizarea *n*-butanului la *i*-butan cu clorură sau bromură de aluminiu hidracizii pot servi drept cocatalizatori. Pines şi col.[185] demonstrează că hidracidul singur nu este suficient, ci este nevoie şi de prezenţa urmelor de alchenă sau în lipsa acestora de oxigenul din aer.

Lucrările lui Bartlett, Condon şi Schneider[186] au contribuit mult la înţelegerea mecanismului reacţiilor de izomerizare şi alchilare. Aceşti autori au observat că la tratarea clorurii de *t*-butil cu bromură de aluminiu în *i*-pentan au loc trei reacţii:

i) Schimb de halogen între clorura de *t*-butil şi bromura de aluminiu, care este cea mai rapidă reacţie (timp de contact $< 0{,}001$ s):

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{AlBr_3} (CH_3)_3CBr.$$

[182] C. D. NENITZESCU şi I. CANTUNIARI, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *66*, 1097 (1933).

[183] C. D. NENITZESCU, M. AVRAM şi E. ŞLIAM, în „Bull. Soc. Chim. France", *1955*, 1266.

[184] J. D. HELDMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *66*, 1786, 1789 (1944).

[185] H. PINES şi R. C. WACKHER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *68*, 1642, 2518 (1946).

[186] P. D. BARTLETT, F. E. CONDON şi A. SCHNEIDER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *66*, 1531 (1944).

Scanned with OKEN Scanner

ii) Transfer de halogen de la bromura de *t*-butil la *i*-pentan (timp de contact 0,001 — 0,22 s):

$$(CH_3)_3C{-}Br + (CH_3)_2CH{-}C_2H_5 \xrightarrow{AlBr_3} (CH_3)_3CH + (CH_3)_2CBr{-}C_2H_5.$$

iii) Reacţii de alchilare cu formare de produşi cu greutate moleculară mare (timp de contact > 0,22 s). Reacţiile rapide care au loc sînt reacţii de ionizare şi reacţii de transfer de ion de hidrură:

$$(CH_3)_3C{-}Br + AlBr_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + AlBr_4^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + HC(CH_3)_2C_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3CH + \overset{+}{C}(CH_3)_2C_2H_5$$

$$\overset{+}{C}(CH_3)_2C_2H_5 + AlBr_4^- \rightleftharpoons CBr(CH_3)_2C_2H_5 + AlBr_3.$$

Cocatalizatorii menţionaţi mai sus au rolul de a forma ioni de carbeniu, care iniţiază apoi un lanţ de reacţii conform schemei:

$$\text{Iniţiere} \begin{cases} \text{alchenă} + HX + AlX_3 \longrightarrow R_0^+AlX_4^- \\ \text{sau } AlX_3 + H_2O \longrightarrow [AlX_3OH]^-H^+ \xrightarrow{R_0H} R_0^+ + H_2 + AlX_3OH^- \\ R_0^+ + R_1{-}H \longrightarrow R_0H + R_1^+ \end{cases}$$

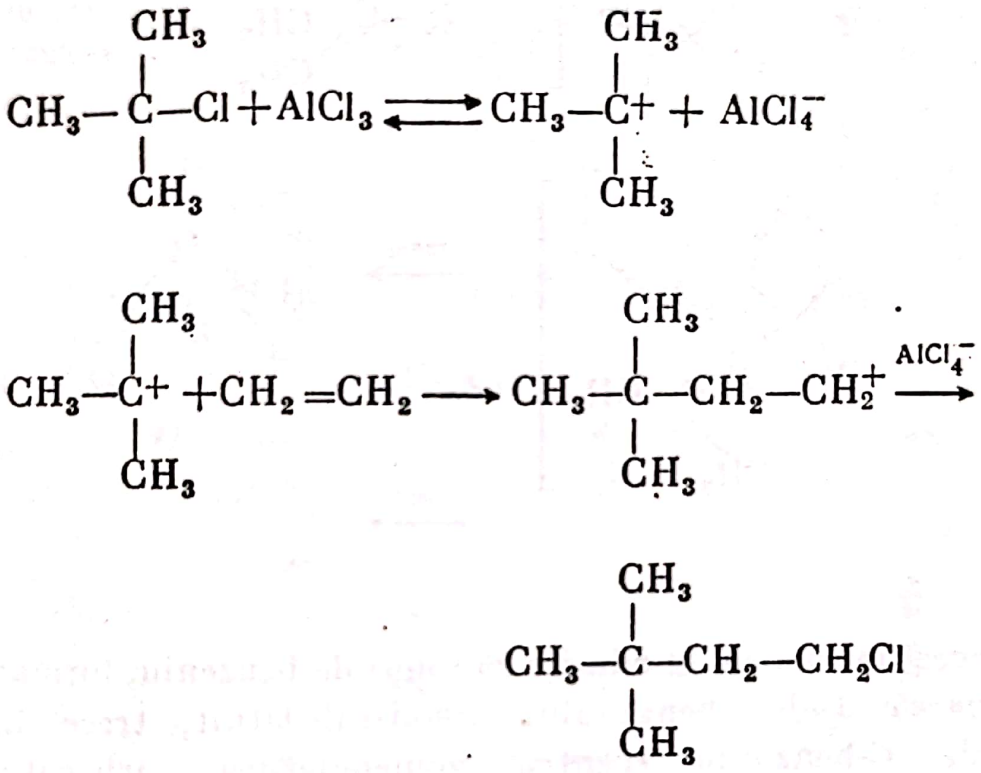
$$\text{Propagare} \begin{cases} R_1^+ \overset{\text{izomerizare}}{\rightleftharpoons} R_2^+ \\ R_2^+ + R_1{-}H \longrightarrow R_2H + R_1^+ \text{ etc.} \end{cases}$$

În reacţiile de iniţiere iau naştere ioni de carbeniu. Dacă cocatalizatorul este apa, reacţia implică un transfer de ion de hidrură de la hidrocarbură la proton. Este demonstrat că această reacţie decurge mult mai uşor la hidrocarburile care, prin pierderea unui ion de hidrură, pot forma ioni de carbeniu terţiari[83],

Scanned with OKEN Scanner

mai stabili. În reacţia de propagare are loc izomerizarea ionului de carbeniu (vezi cap. IV), ultima treaptă a reacţiei implicînd tot o reacţie de transfer de ion de hidrură.

Reacţiile de alchilare[142,143] decurg după un mecanism asemănător. Alchilarea etenei cu clorură de *t*-butil poate fi formulată prin următoarea succesiune de reacţii:



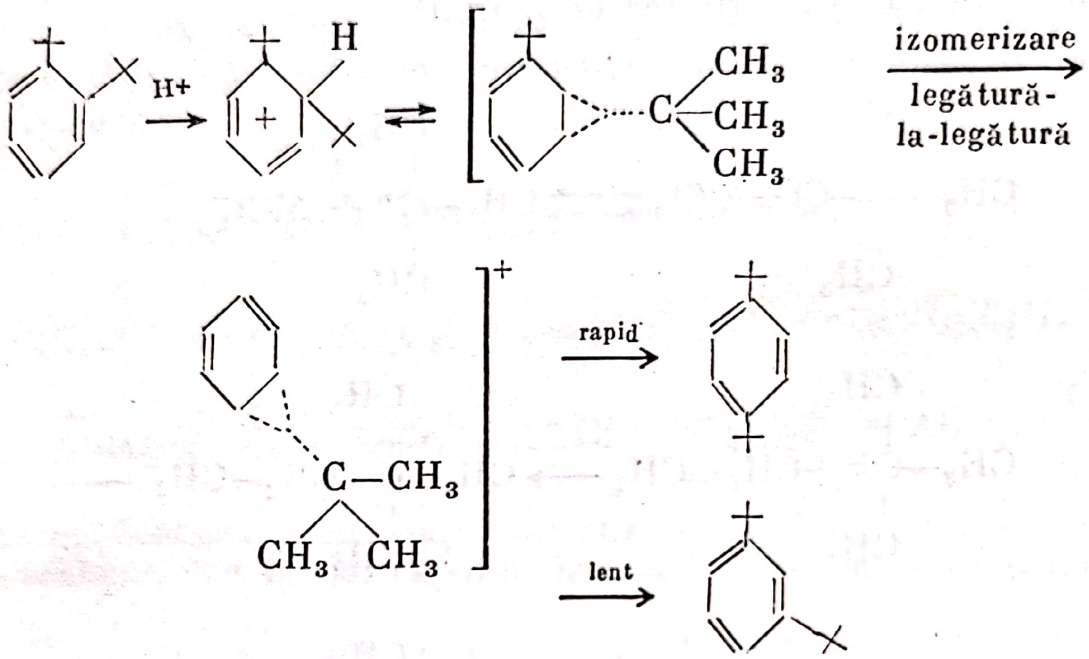
Se observă din acest exemplu înrudirea cu reacţia de alchilare Friedel-Crafts a hidrocarburilor aromatice.

Izomerizările *o-m-p* a alchilbenzenilor pot decurge în principiu prin două mecanisme:

a. O izomerizare intermoleculară, implicînd o dealchilare urmată de o nouă alchilare. Asemenea reacţii vor fi controlate termodinamic, iar formarea izomerului *meta* va fi privilegiată în raport cu cea a formării izomerului *para*.

Scanned with OKEN Scanner

b. O izomerizare intramoleculară, în care viteza de formare a izomerului *para* este mult mai mare decît cea a izomerului *meta*. După Olah și colaboratorii[186a], asemenea reacții ar putea decurge printr-o *izomerizare legătură-la-legătură (bond-to-bond isomerization)*, de ex.:



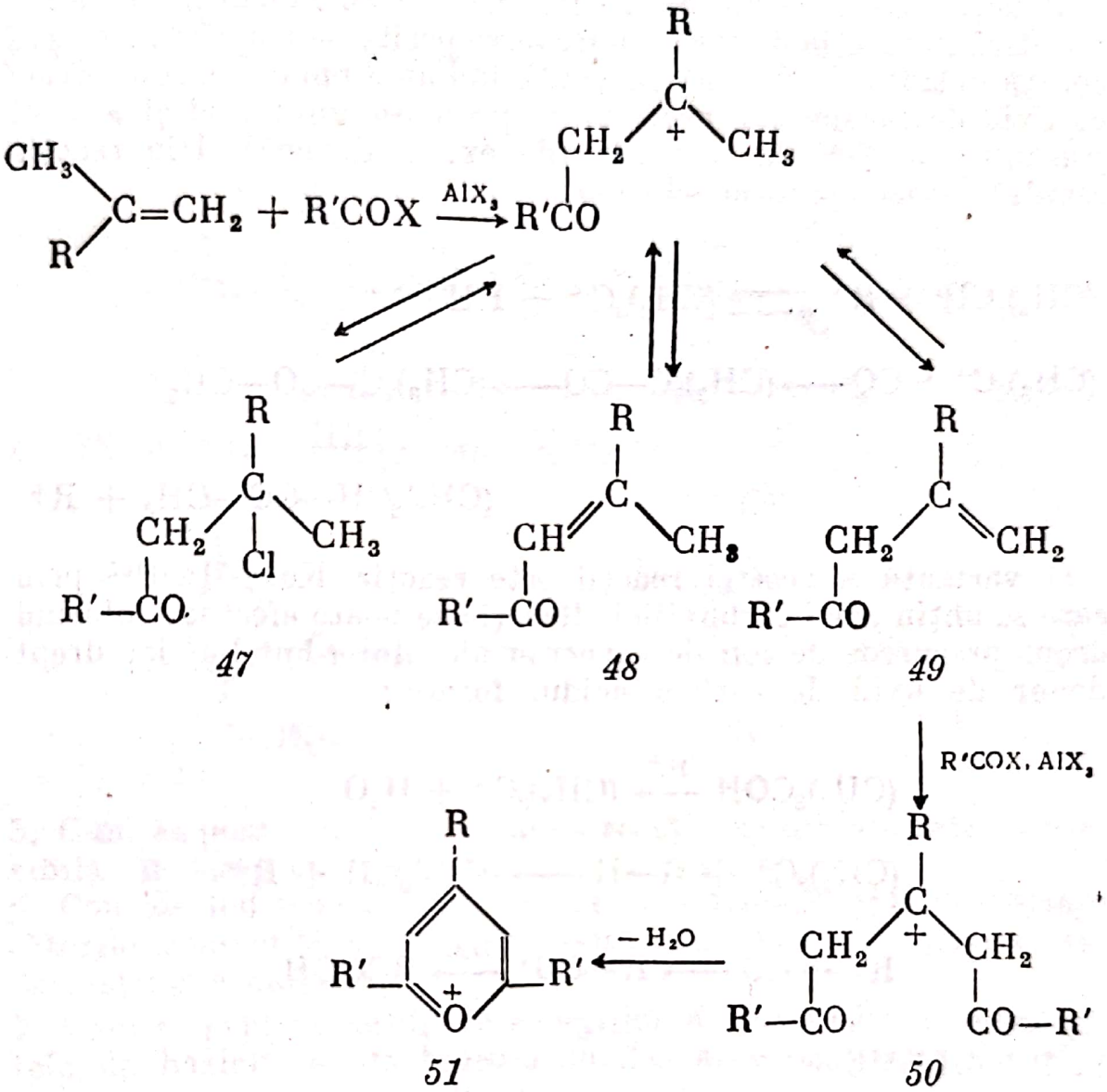
În acest mecanism se admite că ionul de benzeniu, format prin protonarea dialchilbenzenului *orto*-disubstituit, trece într-un ion de C-benzoniu (pentru nomenclatura carbocationilor v. p. 265). În acest ion are loc izomerizarea legătură-la-legătură, deschiderea ionului de C-benzoniu rezultat avînd loc mai rapid la derivatul *p*-disubstituit decît la derivatul *meta*.

Reacții de acilare[146]. Acilarea olefinelor cu halogenuri acide în prezență de catalizatori tip Lewis este denumită de obicei „reacție Darzens"[187], deși reacția a fost observată inițial de

[186a] G. A. OLAH, R. H. SCHLOSBERG, R. D. PORTER, Y. K. MO, D. P. KELLY și G. D. MATEESCU, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2034 (1972).

[187] G. DARZENS, în „Compt. rend.", *150*, 707 (1910).

Kondakov[188]. Mecanismul acestor reacţii este redat de schema de mai jos:



Produşii *47* şi *48* sînt produşii unei reacţii Darzens normale. Alături de aceşti doi produşi rezultă într-o mică proporţie şi alchena *49* mult mai puţin stabilă decît alchena *48*. În prezenţa unui exces de agent de acilare, această alchenă foarte reactivă poate fi reacilată formînd ionul *50*, care prin eliminare de apă

[188] I. B. KONDAKOV în „J. Russ. Phys. Chem. Soc.", *24*, 309, (1892).

Scanned with OKEN Scanner

trece în sarea de piriliu *51*. Ultima etapă fiind ireversibilă, sarea de piriliu poate deveni produsul principal de reacție[189].

Reacția Gattermann-Koch își are corespondentul în seria alifatică în reacția de carbonilare descoperită de Hopff[190]. Reacția constă în tratarea unui alcan conținînd un atom de carbon terțiar cu oxid de carbon sub presiune în prezența unui acid și a unui precursor de ion de carbeniu (de ex. o alchenă). Din reacție rezultă cetone conform schemei:

$$(CH_3)_3CH + R^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + RH$$

$$(CH_3)_3C^+ + CO \longrightarrow (CH_3)_3C-\overset{+}{C}O \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}-CO-CH_3$$

$$\downarrow RH$$

$$(CH_3)_2CH-CO-CH_3 + R^+$$

O variantă a acestei reacții este reacția Koch-Haaf[191] prin care se obțin acizi carboxilici. Reacția se poate efectua, folosind drept precursor de ion de carbeniu alcoolul *t*-butilic, iar drept donor de oxid de carbon acidul formic:

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C^+ + H_2O$$

$$(CH_3)_3C^+ + R-H \longrightarrow (CH_3)_3CH + R^+$$

$$R^+ + CO \longrightarrow R-CO^+ \xrightarrow{H_2O} RCOOH$$

5. PROBLEME

1. Să se prezică efectele asupra reactivității și orientării într-o substituție electrofilă aromatică a următoarelor grupe:

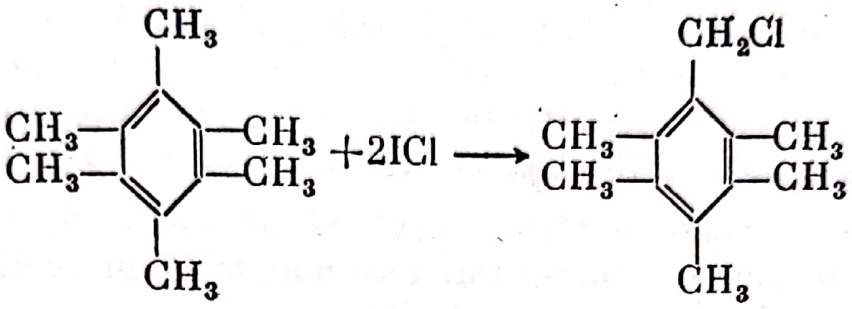
a) $-COOR$; b) $-COO_2^-$; c) $-\overset{+}{S}(CH_3)_2$; d) $-CH=CR_2$.

[189] A. T. BALABAN și C. D. NENITZESCU, în „Liebigs Ann. Chem.", *625*, 74 (1959).
[190] H. HOPFF în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *65*, 482 (1932).
[191] W. HAAF și H. KOCH, în „Liebigs Ann. Chem.", *638*, 122 (1960).

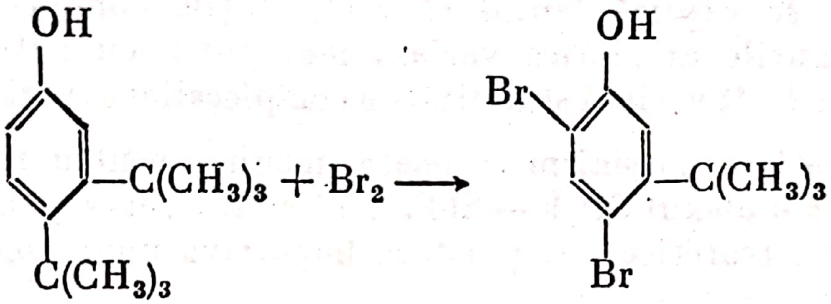
Scanned with OKEN Scanner

2. Să se deducă determinantul secular al clorbenzenului, ținînd seama de observațiile făcute la pag. 335. Să se scrie apoi determinanții seculari corespunzători unui atac electrofil în *orto*, *meta* sau *para*.

3. Cum se poate explica mecanismul următoarei reacții:



4. Să se indice mecanismul reacției:



5. Cum se poate explica faptul că reacția de nitrare este ireversibilă, în timp ce sulfonarea este reversibilă.

6. Considerînd ecuația (28), se cere să se arate în ce cazuri măsurătorile competitive vor reprezenta reactivitățile relative ale derivaților aromatici.

7. Cum se explică corelările energiilor de localizare cu constantele de bazicitate ale hidrocarburilor aromatice față de HF.

8. Să se calculeze numerele de reactivitate pentru următoarele hidrocarburi aromatice: a) benzen, b) naftalină (poz. α), c) naftalină (poz. β), d) antracen (poz. 9).

9. Calculați numerele de reactivitate din pozițiile fenantrenului și deduceți în ce ordine ar trebui să rezulte produșii de substituție ai fenantrenului.

10. Reprezentarea logaritmică a constantelor reacțiilor pseudounimoleculare de sulfonare a unor derivați aromatici în funcție de activitatea $H_2S_2O_7$ duce la linii drepte ale căror pante sînt

Scanned with OKEN Scanner

foarte apropiate de unitate. Ce mecanism de reacție se poate sugera în acest caz?

11. În etilarea toluenului cu bromură de metil și în prezență de $GaBr_3$ raportul dintre cei trei izomeri posibili este $o:m:p = 5{,}55 : 1 : 3{,}45$. Se cere:

a) să se determine factorul de selectivitate, S_f; b) să se calculeze factorii de viteză parțiali pentru cele trei poziții; c) să se compare valorile obținute cu valorile obținute experimental $o_f = 9{,}51$; $m_f = 1{,}70$ și $p_f = 11{,}8$ și să se discute diferențele.

12. Cum se poate explica faptul că proporția de *orto-derivat* obținut în acilarea toluenului este mai mică în acetilare decît în benzoilare (vezi tabelul V.3)?

13. Cum se explică faptul că stabilitățile complecșilor π cu hidrocarburile aromatice variază mai puțin cu natura substituentului decît variază stabilitățile complecșilor σ (vezi tabelul 4)?

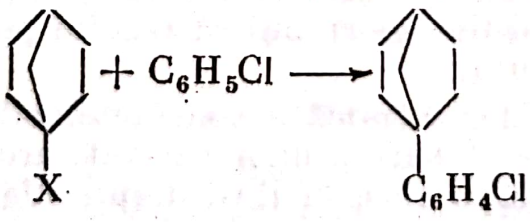
14. Arătați ce mecanism se poate imagina pentru schimbul de fluor în complexul $CH_3F \rightarrow SbF_5$, fără ca ionizarea să aibă loc. Ce argumente teoretice puteți aduce împotriva unui asemenea mecanism?

15. În reacția de benzoilare cu halogenuri de benzoil substituite în nucleu (v. pag. 389) raportul k_T/k_B variază de la 52 ($X = p\text{-}NO_2$) la 233 ($X = p\text{-}CH_3O$). În reacția de arilsulfonilare:

$$ArSO_2Cl + Ar'H \xrightarrow{AlCl_3} ArSO_2Ar',$$

raportul k_T/k_B variază pentru aceiași substituenți între 2,8 și 83. Cum explicați acest rezultat?

16. Se dau următoarele rezultate:



Scanned with OKEN Scanner

Reacția se execută în următoarele variante:

1. $X = -OCOCl + AgBF_4$
2. $X = -NH_2 + NOCl$
3. $X = -OSOCl + AgBF_4$

Indiferent de reacția care are loc se obține un amestec format din 40% izomer *orto*, 32% *meta* și 28% *para*. Se cere:

a) să se formuleze reacțiile complete care au loc în fiecare caz studiat; b) să se discute distribuția izomerilor în aceste reacții.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

Substituţia electrofilă la atomul de carbon saturat

Substituţia electrofilă la carbonul saturat, deşi puţin studiată, este destul de frecvent întîlnită. Cîteva exemple din reacţiile mai cunoscute sînt redate mai jos:

schimb de hidrogen: $H^+ + R-D \rightleftharpoons RH(R'H) + D^+$ (1)

reacţii de decarboxilare: $H^+ + R-C\overset{\cdot\cdot}{O}O^- \longrightarrow RH + CO_2$ (2)

reacţiile compuşilor organometalici:

$$RMgX \begin{cases} \xrightarrow{H^+(AH)} RH + \overset{+}{M}gX(A^-) & (3) \\ \xrightarrow{CO_2} RCOO^- + \overset{+}{M}gX & (4) \\ \xrightarrow{X_2} RX + MgX_2 & (5) \end{cases}$$

reacţii de scindare: $H^+ + R-\underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle O^-}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-X \longrightarrow RH + \underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}}-X$ (6)

reacţii de halogenare: $X_2 + R-H \xrightarrow{Cat.} RX + HX$ etc. (7)

Substituţiile electrofile la carbonul saturat pot decurge după două mecanisme: unul bimolecular (SE2) şi altul unimolecular

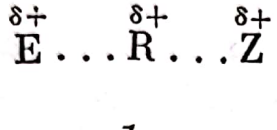
Scanned with OKEN Scanner

(SE1), mecanisme care vor fi tratate în cele ce urmează. Tot în acest capitol se vor discuta carbanionii, precum și reacțiile acestora.

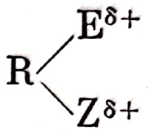
1. MECANISMUL BIMOLECULAR

1.1. STĂRI DE TRANZIȚIE

Pentru mecanismul bimolecular al substituției electrofile la carbonul saturat se pot imagina două stări de tranziție, *1* și *2*.

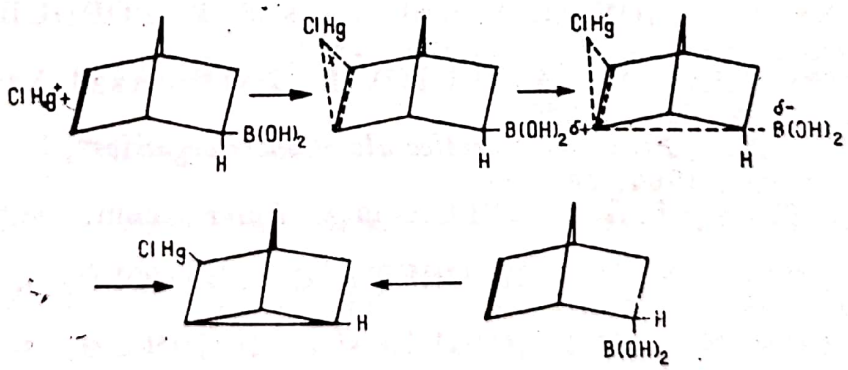


1



2

Starea de tranziție *1* este similară stării de tranziție dintr-o substituție nucleofilă bimoleculară. O reacție care ar decurge printr-o asemenea stare de tranziție ar trebui să fie însoțită de inversia configurației la atomul de carbon care suferă substituția. Inversii de configurație în substituțiile electrofile bimoleculare nu au fost observate decît în foarte puține cazuri. Un exemplu poate fi reacția acidului *exo*-norbornen-2-boronic, *3*, cu clorura de mercur[1,2], ducînd la clorura de nortriciclilmercur, *5*, în care configurația la atomul C_2 de la care se deplasează grupa boronică este inversată. Această reacție implică o deplasare electrofilă transanulară la carbonul saturat.

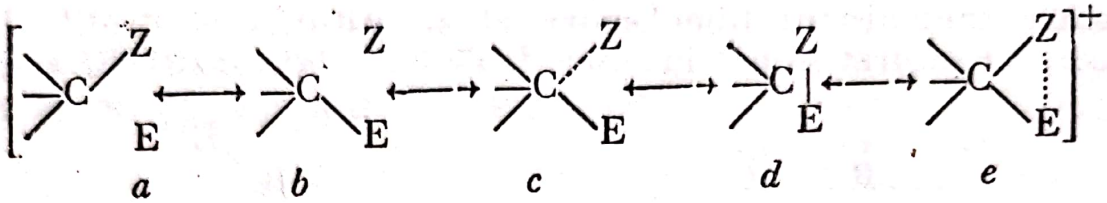


[1] D. S. MATTESON și J. O. WALDBILLIG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3778 (1964).
[2] D. S. MATTESON, J. O. WALDBILLIG și S. W. PETERSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3781 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

Este interesant că și *endo*-derivatul, *4*, dă, la tratare similară, același produs de substituție, *5*, reacția decurgînd cu păstrarea configurației.

Starea de tranziție *2* a fost propusă de Ingold[3] și ulterior s-a arătat[4] că o asemenea stare de tranziție este avantajată față de starea de tranziție *1* prin faptul că electrofilul poate utiliza mai bine electronii vechii legături.



a *b* *c* *d* *e*

6

Este de așteptat ca reacțiile care vor adopta o asemenea stare de tranziție să decurgă cu păstrarea configurației. Studii efectuate de către Nesmeianov și Reutov[5,6,7], Winstein și col.[4,8], Ingold Hughes și Charman[9,10,11] și Jensen și col.[12,13] au confirmat această prezicere în cazul reacțiilor de substituție a derivaților mercurici.

Dată fiind dificultatea obținerii produșilor optic activi în cazul compușilor organometalici, în primele studii s-a lucrat

[3] C. K. INGOLD, C. G. RAISIN și C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", 1936, 1643.

[4] S. WINSTEIN, T. G. TRAYLOR, C. S. GARNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3741 (1955).

[5] A. N. NESMEIANOV, O. A. REUTOV și S. S. PODDUBNAIA, în „Doklady Akad. Nauk SSSR", *88*, 483, (1953).

[6] A. N. NESMEIANOV O. A. REUTOV, în „Izvestia Akad. Nauk SSSR", Otdel Khim Nauk, *1958*, 1280.

[7] O. A. REUTOV, *Probleme teoretice ale chimiei organice*", Editura Academiei, București, 1964, cap. II.

[8] S. WINSTEIN și T. G. TRAYLOR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3741 (1955).

[9] H. B. CHARMAN, E.D. HUGHES și C.K. INGOLD, în „Chem. & Ind.", *1958*, 1517.

[10] H. B. CHARMAN, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1959*, 2523, 2530.

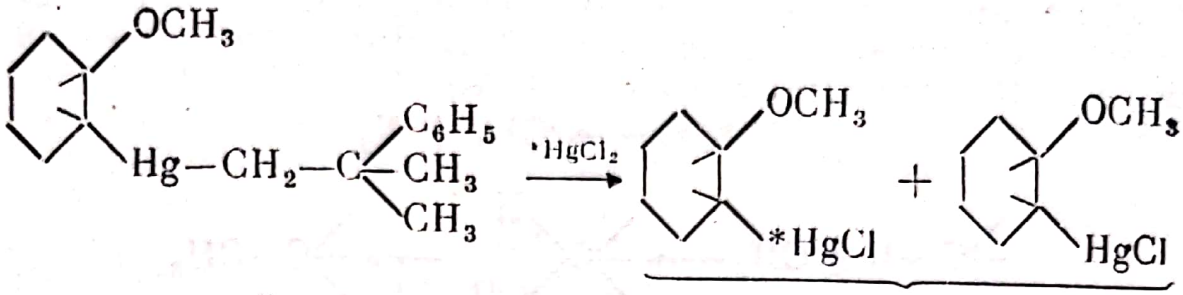
[11] H. B. CHARMAN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și F. G. THORPE, în „J. Chem. Soc.", *1961*, 1121, *1964*, 4372.

[12] F. R. JENSEN, L. D. WHIPPLE, D. K. WEDEGAERTNER și J.A. LANDGREBE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2466 (1960).

[13] F. R. JENSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2469 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

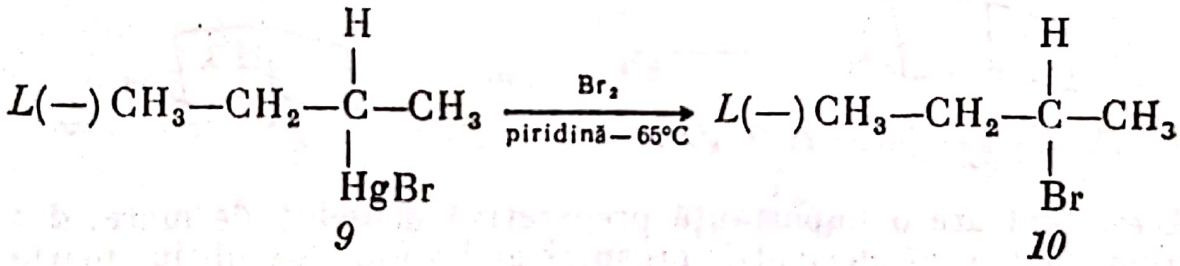
fie cu diastereoizomeri[5-7], fie cu compuşi ciclici rigizi[4]. Astfel Winstein[4] la tratarea *cis*- derivatului mercuric *7* cu clorură de mercur marcată (Hg radioactiv) obţine numai *cis*-derivat, *8*.



7 *8*

Implicarea substituţiei electrofile la legătura C—Hg a inelului ciclohexanic rezultă din conţinutul în mercur radioactiv a derivatului ciclohexanic format, *8*. Lipsa izomerului *trans* în produsul rezultat duce la concluzia că în această reacţie configuraţia se menţine.

Primul compus organomercuric optic activ sintetizat, conţinînd un singur centru de asimetrie în moleculă, a fost bromura de 2-butilmercur[9,13], *9*. Bromurarea acesteia[13] cu brom în piridină este o reacţie stereospecifică decurgînd cu menţinerea configuraţiei la atomul de carbon care suferă atacul.



9 *10*

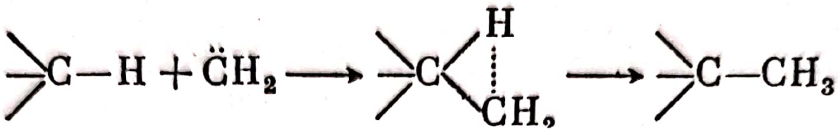
$[\alpha]_D^{22} = -4{,}94$ $[\alpha]_D^{22} = -6{,}33$

Jensen[14] a reuşit să demonstreze păstrarea configuraţiei şi în unele reacţii ale compuşilor organomagnezieni. Reactantul Grignard derivînd de la sistemul de norbornil este un amestec de 41% *exo* şi 59% *endo*. Dacă acest amestec se tratează cu benzofenonă şi se urmăreşte reacţia prin studiu RMN, se constată că *exo*-derivatul magnezian dispare din amestecul de reacţie

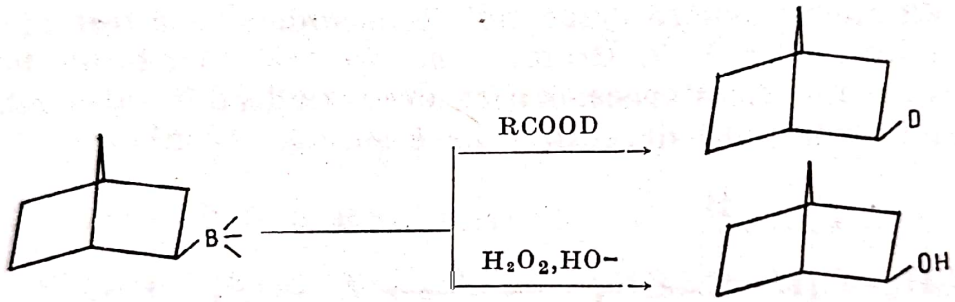
[14] F. R. JENSEN şi K. L. NAKAMAYE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3437 (1966).

iar în soluţie rămîne izomerul *endo*. Tratarea acestuia cu CO_2 duce la acidul *endo* în proporţie de 95%, reacţia decurgînd deci cu păstrarea configuraţiei. Reacţia de intercalare a carbenelor la o legătură C—H este o reacţie de substituţie electrofilă bimoleculară, pentru care Doering şi col.[15] au demonstrat că starea de tranziţie a acestei reacţii este de tip *2*.

$$CH_2N_2 \longrightarrow :CH_2 + N_2$$



Reacţiile de deplasare la o legătură C—B decurg, în general, cu păstrarea configuraţiei[16-19] (o excepţie vezi mai sus). Astfel boranul *11* la tratare cu acid deuterat formează *exo*-2*d*-norboranul, în care configuraţia la atomul de carbon din poziţia 2 s-a păstrat[16]. Reacţia de oxidare a aceluiaşi boran cu apă oxigenată în mediu bazic dă 2-*exo*-norborneolul[18,19], reacţia avînd loc tot fără inversie.



11

Acest fapt are o importanţă preparativă deosebit de mare, dat fiind faptul că derivaţii organici ai borului se obţin foarte uşor[18,19].

În concluzie, se poate afirma că principala regulă stereochimică în substituţia electrofilă bimoleculară este păstrarea configuraţiei.

[15] W. von E. DOERING şi H. PRINZBACH, în „Tetrahedron", *6* 24 (1959).
[16] H. C. BROWN şi K. J. MURRAY, în „J. Org. Chem", *26*, 631 (1961).
[17] R. DULOU şi Y. CHRETIEN-BESSIÈRE, în „Bull. Soc. chim. France", *1959*, 1362.
[18] H. C. BROWN, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962.
[19] G. ZWEIFEL şi H. C. BROWN, în „Org. Reactions", *13*, 1(1963).

Scanned with OKEN Scanner

1.2. REACŢII SE2 MAI IMPORTANTE

1.2.1. Schimbul de hidrogen şi reacţii înrudite

Se ştie că hidrocarburile saturate se pot deutera în mediu acid. Ingold şi col.[3], studiind această reacţie şi comparînd-o cu deuterarea hidrocarburilor aromatice[20], trag concluzia că şi deuterarea alcanilor este o substituţie electrofilă bimoleculară pentru care propune următorul mecanism:

$$R{-}H + D^{+} - \left[R \overset{H}{\underset{D}{\overset{\vdots}{\overset{\vdots}{+}}}} \right] \longrightarrow R{-}D + H^{+}. \qquad (8)$$

Mai tîrziu[21-23] s-a demonstrat că reacţiile de schimb de hidrogen în mediu acid (ca de ex. SO_4H_2) nu sînt reacţii de substituţie electrofilă la carbonul saturat, ci sînt reacţii complicate care au loc în mai multe etape şi care implică reacţii de transfer de ion hidrură, expulzare de protoni din ioni de carbeniu etc.

$$2RH + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2R^{+} + SO_2 + 2HSO_4^{-} + 2H_3O^{+}$$

$$R^{+} + (CH_3)_3C{-}H \rightleftharpoons RH + (CH_3)_3C^{+}$$

$$CH_3{-}\overset{+}{\underset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{D_2SO_4} CH_3{-}\overset{+}{\underset{CH_3}{C}}{-}CH_2D$$

$$\rightleftharpoons \cdots \rightleftharpoons CD_3{-}\overset{+}{\underset{CD_3}{C}}{-}CD_3 \xrightarrow{(CH_3)_3CH} CD_3{-}\underset{CD_3}{CH}{-}CD_3 + (CH_3)_3C^{+}$$

Reacţii de deuterare conform mecanismului propus de Ingold (8) pot avea loc, însă, numai în medii puternic acide, ca de exemplu în $HF{-}SbF_5$, şi care nu au proprietăţi oxidante. Hoge-

[20] C. K. INGOLD, C. O. RAISIN şi C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1936*, 1637.

[21] J. W. OTVOS, D. P. STEVENSON, C. D. WAGNER şi O. BEECK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 5741 (1951).

[22] O. BEECK, J. W. OTVOS, D. P. STEVENSON şi C. D. WAGNER, în „J. Chem. Phys.", *16*, 255 (1948).

[23] V.N. SETKINA, D. N. KURSANOV, O. D. STERLINGOV şi A. L. LIBERMAN, în „Doklady Akad. Nauk SSSR", *85*, 1045 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

veen şi col.[24-26] constată că, în funcţie de structura hidrocarburii saturate iniţiale şi de stabilitatea ionilor de carbeniu corespunzători, în acid pot avea loc următoarele reacţii:

$$R{-}H + H^+SbF_6^- \underset{(b)}{\overset{(a)}{\rightleftharpoons}} R^+ + H{-}H + SbF_6^-$$

$$R{-}H + D^+SbF_6^- \underset{(d)}{\overset{(c)}{\rightleftharpoons}} R{-}D + H^+SbF_6^-$$

$$R{-}R' + H^+SbF_6^- \xrightarrow{(e)} R^+ + R'H + SbF_6^-$$

Reacţiile (*a*) şi (*b*) pot fi privite ca reacţii de deplasare electrofilă la hidrogen. Aceste reacţii sînt mai generale, ele fiind implicate şi în izomerizările cu $AlCl_3$[27,28].

Reacţiile (*c*), (*d*) şi (*e*) sînt reacţii de deplasare electrofilă la un atom de carbon. Studiind comportarea diferitelor hidrocarburi saturate în acest acid, s-a constatat astfel că în cazul metanului, întrucît acesta nu formează ion de carbeniu stabil, singura reacţie care are loc este reacţia de schimb de hidrogen[26] conform echilibrului (*c*), (*d*). Reacţia de schimb decurge prin formare de metan protonat, CH_5^+, specie care a putut fi de curînd identificată prin RMN[28a].

$$CH_3{-}D + H^+SbF_6^- \longrightarrow \left[CH_3\overset{H}{\underset{D}{<}}\right]^+ SbF_6^- \longrightarrow CH_3{-}H + D^+SbF_6^-$$

[24] H. HOGEVEEN şi A. F. BICKEL, în „Chem. Comm.“, *1967*, 635.
[25] A. F. BICKEL, C. J. GAASBEEK, H. HOGEVEEN, J. M. OELDERICK şi J. C. PLATTEEUW, în „Chem. Comm.“, *1967*, 634.
[26] H. HOGEVEEN şi C. J. GAASBEEK, în „Rec. Trav. Chim.“, *87*, 319 (1968).
[27] C. D. NENITZESCU, M. AVRAM şi E. ŞLIAM, în „Bull. Soc. Chim. France“, *1955*, 1266.
[28] V. N. IPATIEFF şi L. SCHMERLING, în „Ind. Eng. Chem.“, *40*, 2354 (1948).
[28a] G. A. OLAH, K. KLOPMAN şi R. H. SCHLOSBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *91*, 3261 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Izobutanul putînd forma ionul de *t*-butil, stabil, dă reacţii de tip (*a*) şi (*b*)[25]. Neopentanul dă reacţii de deplasare electrofilă la atomul de carbon:

$$(CH_3)_3C-CH_2-D+H^+SbF_6^- \underset{d}{\overset{c}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3C-CH_3+D^+SbF_6^-$$

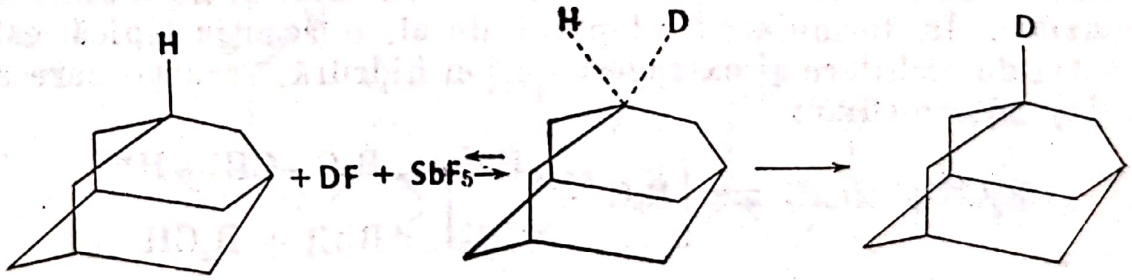
$$(CH_3)_3C-CH_3+H^+SbF_6^- \xrightarrow{e} (CH_3)_3C^+ + CH_4 + SbF_6$$

În ultima reacţie (*e*) a fost deplasată grupa pozitivă $(CH_3)_3C^+$; inversul acestei reacţii nu a putut fi observat[24].

Reacţiile de substituţie electrofilă ale alcanilor, decurgînd în superacizi, au fost studiate pe larg în ultima vreme de Olah şi colab.[28a,b]. Aceşti autori au ajuns la concluzii similare cu cele menţionate mai înainte, stabilind că ordinea de reactivitate a legăturilor într-o asemenea reacţie este[28a]:

$$C_t-H > C-C > C_{sec}-H \gg C_{pr}-H$$

Astfel, în tratarea adamantanului cu $DF-SbF_5$ se formează numai 1-deuteroadamantanul:

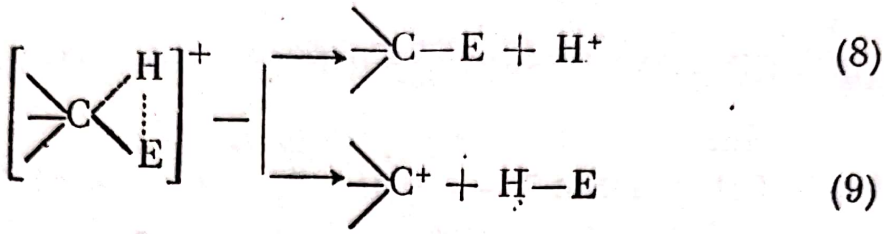


Exemplul acesta este instructiv în sensul că în adamantan nu există posibilitatea atacului pe la spate.

[28a] G. A. OLAH, Y. HALPERN, J. SHEN şi Y. K. MO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1251 (1971).
[28b] G. A. OLAH şi J. A. OLAH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1256 (1971).

1.2.2. Deplasări de hidrogen prin alți electrofili

Să reconsiderăm structura *6e* a stării de tranziție de tip *2*, în cazul unei deplasări de hidrogen.



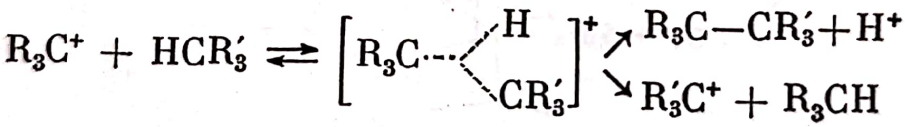
(8)

(9)

6e

Această structură accentuează asupra faptului că atacul electrofil nu se produce la un anumit atom, ci la o anumită legătură. Depinzînd de afinitatea lui E pentru carbon sau pentru hidrogen, precum și de stabilitatea ionului de carbeniu corespunzător, starea de tranziție *6e* poate decade într-un produs de substituție la carbon prin procesul (8) sau într-un ion de carbeniu printr-un proces de substituție electrofilă la atomul de hidrogen (9). Reacția (9) este de fapt o reacție de extragere de ion de hidrură. Înrudirea acesteia cu reacțiile de substituție electrofilă a fost subliniată în mai multe rînduri[15,19,20,30].

Starea de tranziție *6e* corespunde unui carbocation pentacovalent, numit de Olah ion de carboniu (v. pag. 266). Dat fiind că ionii de carboniu au putut fi identificați prin metode fizice moderne în medii acide puternice (superacizi) l-a determinat pe Olah[28,a,b] să considere că *6e* este un intermediar și nu o stare de tranziție. În formularea adoptată de el, o reacție tipică este reacția de alchilare și extragere de ion hidrură, reacții care au același intermediar:



Deoarece ionul de carbeniu format în reacția (9) poate reacționa cu H—E (în care E^+ a cîștigat electroni), există posibilitatea formării, și pe această cale, a produsului R—E rezultat în substituția electrofilă directă:

[29] E. S. LEWIS și M. C. SYMONS, în „Quart. Rev.", *12*, 230 (1958).
[30] I. NECȘOIU, A. T. BALABAN, I. PĂSCĂRU, E. ȘLIAM, M. ELIAN și C. D. NENIȚZESCU, în „Tetrahedron", *19*, 1133 (1963).

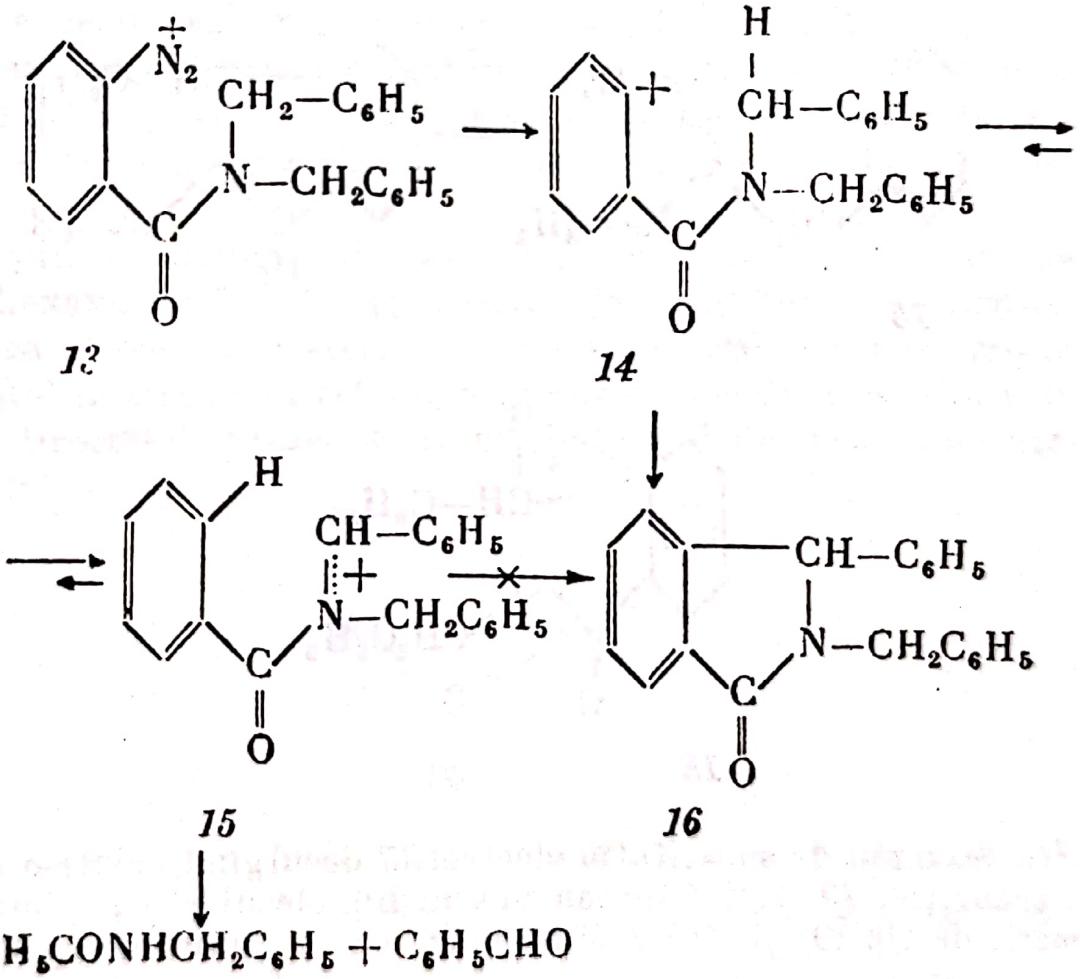
Scanned with OKEN Scanner

$$R^+ + HE \longrightarrow RE + H^+ \qquad (10)$$

Deplasările electrofile bimoleculare de hidrogen pot decurge deci după două scheme diferite, și anume deplasarea directă (8) și procesul în trepte (9) și (10), ambele decurgînd prin aceeași stare de tranziție, *6e*.

Un exemplu în care are loc intervenția concomitentă a reacțiilor (8) și (9) este reacția de descompunere a sării de diazoniu *13*. Produșii de descompunere sînt benzaldehida, N-benzilbenzamida și ftalimidina *16* [31].

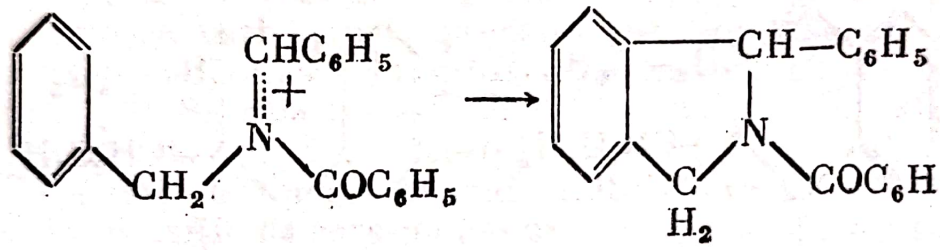
În timp ce primii doi produși provin cu siguranță din ionul *15*, rezultat din *14* prin transferul intramolecular al unui ion de hidrură, ftalimidina *16* ar putea proveni fie din ionul *15* printr-o reacție de substituție electrofilă aromatică, fie din ionul *14* printr-o deplasare electrofilă la legătura C—H a atomului de carbon benzilic.



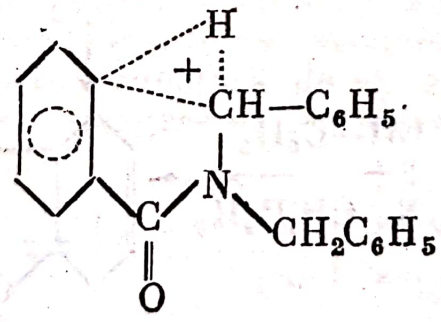
[31] T. COHEN și J. LIPOWITZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2514 (1964).

Ionul *15* este un ion de carbeniu stabilizat prin conjugare internă și în consecință este selectiv. Produsul de ciclizare al acestuia ar trebui să fie *17* rezultat prin atacul electrofil la nucleul aromatic din restul benzil (activat) și nu *16* în care este atacat nucleul aromatic din restul benzoil (dezactivat). Ionul *15* a fost obținut și indirect[32], ciclizarea lui la ftalimidina *16* fiind o reacție care decurge cu randamente mici, în condiții mult mai grele decît condițiile în care are loc descompunerea sării de diazoniu *13*.

Rezultă de aici că ftalimidina *16* se formează direct din *14* printr-o reacție de deplasare electrofilă la carbonul saturat. Transformarea ionului *14* în ftalimidina *16*, precum și în ionul *15* decurge printr-o stare de tranziție comună, *18*, (corespunzătoare lui *6e*).



15 *17*

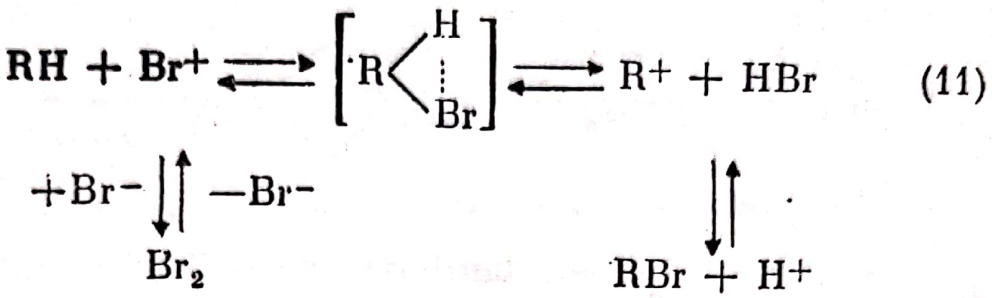


18

Un exemplu de substituție electrofilă decurgînd printr-o stare de tranziție, *19*, tipică mecanismului bimolecular, care implică reacții de tip (9) și (10) este bromurarea cu brom molecular la

[32] T. COHEN și J. LIPOWITZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2515 (1964).

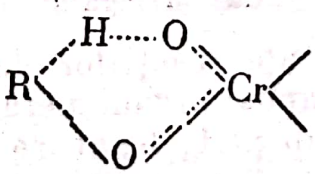
un atom de carbon saturat. Deno şi col.[33,34] au demonstrat reversibilitatea acestei reacţii:



19

Pentru ca procesul să aibă loc de la stînga la dreapta este necesar ca ionul de carbeniu rezultat să fie stabil. Nu se pot bromura decît aralcani, eteri etc. ducînd la ioni de triarilcarbeniu sau alcoxicarbeniu stabili. Alcanii terţiari se pot bromura după o schemă similară, însă numai în prezenţa catalizatorilor de tip acizi Lewis care uşurează formarea ionului de brom pozitiv.

Reacţiile de oxidare ale compuşilor organici cu derivaţi de crom hexavalent[30,35,36] sînt reacţii de substituţie electrofilă. Oxidarea alcoolilor şi eterilor[35] pare a decurge printr-un proces în trepte, în timp ce oxidarea hidrocarburilor decurge printr-un proces direct[30,36]. Starea de tranziţie în ambele cazuri este aceeaşi, *20*.

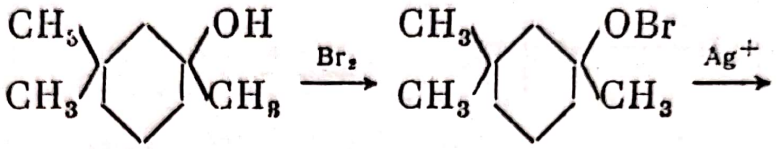


20

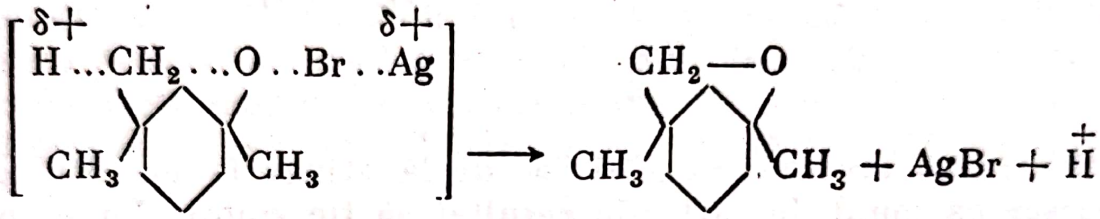
[33] N. C. DENO, N. FRIEDMAN, J. D. HODGE, F. P. McKAY şi G. SAINES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 4713 (1962).
[34] N. C. DENO şi N. H. POTTER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3550, 3555 (1967).
[35] J. ROCEK şi J. KRUPICKA, în „Chem. & Ind.", *1957*, 1668.
[36] C. N. RENŢEA, în „Stud. cerc. chim.", *14*, 627(1966).

Scanned with OKEN Scanner

O deplasare electrofilă intramoleculară[37] la un atom de carbon, favorizată de factorii sterici, este oxidarea ciclohexanolului *21* cu brom și ioni de argint la eterul ciclic *23*.



21



22 *23*

Instabilitatea ionului de carbeniu primar corespunzător derivatului *21* determină ca procesul să aibă loc într-o singură etapă prin starea de tranziție *22*.

S-a crezut că nitrarea alcanilor nu poate fi făcută decît în condiții homolitice[36a]. S-a demonstrat de curînd că există și posibilitatea unei nitrări heterolitice. Astfel, nitrarea alcanilor simpli, sau a adamantanului, cu NO_2^+ PF_6^- în CH_2Cl_2 — sulfolan, la 25°, duce la nitroderivați, raportul dintre aceștia demonstrînd că este vorba de o substituție electrofilă bimoleculară de tipul celei discutate[36b].

1.2.3. Deplasări electrofile (SE2) la legături carbon-metal

Cele mai multe studii ale reacțiilor de substituție electrofilă au fost efectuate pe compuși organometalici. Majoritatea acestor reacții sînt reacții de tip SE1, legătura carbon-metal fiind ușor ionizabilă.

Derivații organometalici în care legătura carbon-metal este destul de labilă pentru a putea reacționa cu ușurință, dar destul

[36a] H. B. HASS *și col.*, în „Ind. Eng. Chem.", *31*, 648 (1939); *32*, 427 (1940); *33*, 1138 (1941).
[36b] G. A. OLAH, H. C. LIN, în „J. Amer. Chem.[66], Soc.", *93*, 1258 (1971).
[37] R. A. SNEEN și N. P. MATHENY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5503 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

de stabilă pentru a nu avea loc ionizări premergătoare procesului de substituţie, reacţionează după mecanismul bimolecular. Din această cauză, cele mai multe studii de substituţie electrofilă bimoleculară au fost făcute cu derivaţii organomercurici, compuşi cunoscuţi a prezenta asemenea însuşiri.

O reacţie simplă a compuşilor organometalici este reacţia de protonare:

$$R_2Hg + CH_3{-}COOH \longrightarrow RH + RHgOCOCH_3.$$

Winstein şi Traylor[8], studiind cinetica reacţiei de protonare a compuşilor organomercurici, au observat că adaosul de ion acetat nu modifică viteza de reacţie, în timp ce adaosul de acid percloric provoacă o creştere considerabilă a acesteia, ecuaţia de viteză implicînd şi o moleculă de acid percloric:

$$-\frac{d[R_2Hg]}{dt} = k_2[R_2Hg]\,[HClO_4]. \qquad (12)$$

Acest rezultat demonstrează că reactantul nu este anionul CH_3COO^-, ci protonul, în acord cu mecanismul SE2. Schimbul mercur-hidrogen a fost studiat şi de Kreevoy şi col.[38], în cazul iodurii de alilmercur:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2HgI \xrightarrow[\substack{NaI,\ in\\ D_2O \text{ sau } H_2O}]{HClO_4} CH_2 = CH{-}CH_3 + HgI_2.$$

Studiul cinetic al reacţiei acestuia cu acid percloric în apă, în prezenţă de iodură de sodiu, a dus la observaţia că reacţia este de ordinul întîi atît în derivatul mercuric cît şi în ionii de hidrogen. Efectuarea măsurătorilor în apă şi apă grea indică un efect izotopic primar, $k_H/k_D = 5{,}1$, ceea ce arată că în etapa determinantă de viteză se transferă un proton (respectiv deuteron) la atomul de carbon.

Cinetica şi stereochimia reacţiilor de simetrizare a derivaţilor mercurici:

$$2R{-}HgX \xrightarrow{NH_3} R_2Hg + HgX_2(NH_3)_2$$

[38] M. M. KREEVOY, P. J. STEINWAND şi W. V. KAYSER în „J. Amer. Chem. Soc.“, *86*, 5013 (1964).

[39] O. A. REUTOV, P. I. BELEŢKAIA şi R. E. MARDALEISVILI, în „Jur. fiz. khim.“, *33*, 1962 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

au fost studiate sistematic de Reutov și col.[7,39]. Deși interpretarea datelor cinetice în ceea ce privește rolul agentului de simetrizare (NH_3) a fost criticată de Jensen și col.[40,41], este un fapt sigur că în etapa determinantă de viteză intervin două molecule de derivat organomercuric. Acest fapt, completat cu observația că în cursul reacției se păstrează configurația, confirmă atacul electrofil direct la legătura carbon-mercur.

Deplasări electrofile la legătura carbon-metal, decurgînd prin mecanism bimolecular, pot interveni uneori și la alți derivați organometalici, ca de exemplu la derivați organolitici[42,43,44] și organomagnezieni[14,45,46,47].

În general, criteriul de atribuire a mecanismului SE2 la derivații organolitici a fost stereochimia reacțiilor acestora. Majoritatea reacțiilor derivaților organolitici de tip vinilic[43,44] decurg cu menținerea configurației. De asemenea, reacția de carbonatare[22] a produsului obținut la tratarea iodurii de 2-octil optic activă cu *sec*-butillitiu, la —70°, este o reacție stereospecifică, acidul 2-metiloctanoic păstrîndu-și configurația în proporție de 20%.

$$(-)CH_3-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[-70^\circ]{sec-BuLi} CH_3-(CH_2)_5-CHLi-CH_3$$

$$\xrightarrow{CO_2} (-)\,(CH_3)-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

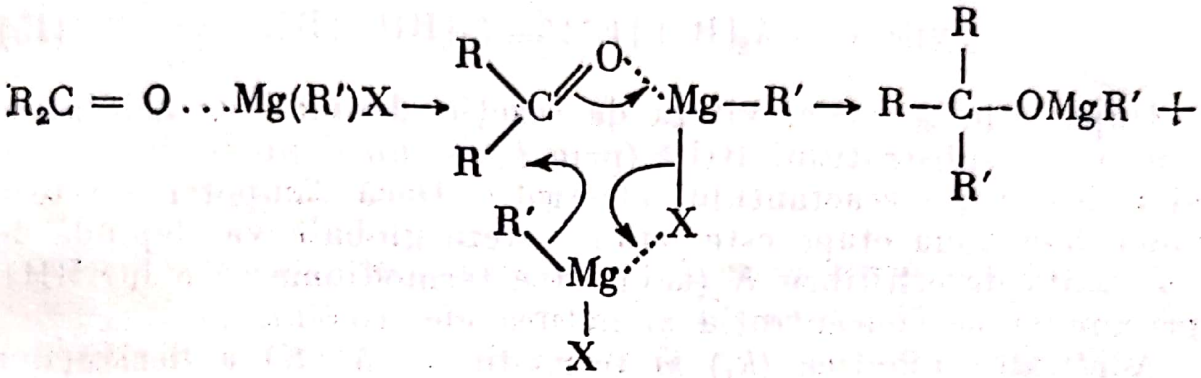
[40] F. R. JENSEN și B. RICKBORN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3784 (1964).
[41] F. R. JENSEN și J. MILLER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 4735 (1964).
[42] R. L. LETSINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*,4842 (1950).
[43] E. A. BRAUDE și C. J. TIMMONS, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2000, 2007.
[44] E. A. BRAUDE și J. A. COLES, în „J. Chem. Soc.", *1950*, 2012; *1951*, 2078, 2085.
[45] G. ROBERTS și C. W. SHOPPEE, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 3418.
[46] G. ROBERTS, C. W. SHOPPEE și R. J. STEPHENSON, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 2705.
[47a)] E. C. ASHBY, în „Quart. Rev.", *21*, 259 (1967); *b*) G. E. PARRIS și E. C. ASHBY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1206 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile derivaților organomagnezieni cu compușii carbonilici sau carboxilici[47] sînt reacții de substituție electrofilă bimoleculară la legătura C—Mg.

$$R_2C{=}O + R'MgX \rightleftharpoons R_2C{=}O \ldots Mg(R')\,X$$

24



25

$$+ Mg\,X_2$$

Mecanismul de reacție prin intermediul stării de tranziție *25* (corespunzînd stării de tranziție de tip *6*) a fost propus de Ashby[47] pe baza studiilor cinetice efectuate și a stereochimiei reacțiilor. Reactantul electrofil, *24*, este complexul format dintr-o moleculă de derivat carbonilic și una de derivat magnezian.

Trebuie subliniat însă faptul că stereochimia derivaților organometalici poate fi interpretată și în alt mod (vezi secțiunea 2.1).

2. MECANISMUL UNIMOLECULAR (SE1)

O reacție de tip SE1 decurge în trepte, intermediarii de reacție fiind carbanionii. În cazul în care se substituie un atom de hidrogen reacția poate fi schematizată în felul următor:

$$R{-}H + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1,\,K}{\rightleftharpoons}} R{:}^- + \overset{+}{B}H \qquad (13)$$

$$R{:}^- + E^+ \xrightarrow{k_2} RE\ (R'E). \qquad (14)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia (13) este un echilibru acid-bază, în care R—H este un acid slab, avînd protonul direct legat de un atom de carbon. Reacţia (14), de combinare a carbanionului cu electrofilul E^+, este o reacţie ireversibilă care decurge de obicei extrem de rapid. Dacă admitem că reacţia (14) este mult mai rapidă decît reacţia de reprotonare, $k_2[E^+] \gg k_1\ [BH^+]$, atunci viteza:

$$\text{viteză} = k_2[R:]\ [E^+] \cong k_1[RH]\ [B]. \qquad (15)$$

După cum se vede, viteza de reacţie depinde de aciditatea cinetică a substratului RH[48] (prin k_1) şi nu depinde de natura şi concentraţia reactantului electrofil. Dacă dimpotrivă viteza celei de-a doua etape este lentă, viteza globală va depinde de constanta de echilibru K (aciditatea termodinamică a lui RH), precum şi de concentraţia şi natura electrofilului.

Aciditatea cinetică (k_1) şi termodinamică (K) a derivaţilor R—H constitue două mărimi importante în caracterizarea carbanionilor R^- [48].

Se cunosc numeroase exemple care corespund celor două situaţii limită menţionate. Înainte de a discuta aceste exemple este necesară o foarte scurtă prezentare a structurii şi stabilităţii carbanionilor[49].

2.1. CARBANIONII

Carbanionii sînt specii ionice avînd sarcina negativă localizată la un atom de carbon sau delocalizată peste mai mulţi atomi, din care cel puţin unul este un atom de carbon. În mare, se pot distinge următoarele clase de carbanioni:

a. *Carbanioni aromatici.* Carbanionii din această clasă cuprind un sistem de n electroni care satisfac regula lui Hückel, $4n + 2$. Cel mai simplu carbanion din această clasă este anionul de ciclopentadienil, *26*, în care numărul de electroni π este şase. Din această cauză carbanionul este stabil iar ciclopentadiena este un acid relativ puternic în comparaţie cu alte hidrocarburi

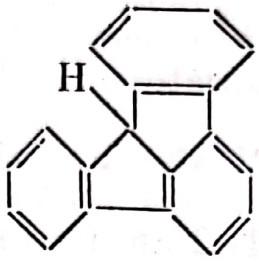
[48] a) A. STREIWIESER Jr. şi J. H. HAMMONS, în „Progres în Physical Organic Chemistry", *3*, 41 (1965); b) A. STREIWIESER Jr., Conferinţă ţinută la C. C. Chimie organică Bucureşti, 15 iulie 1969.

[49] D. J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press. New York, 1965.

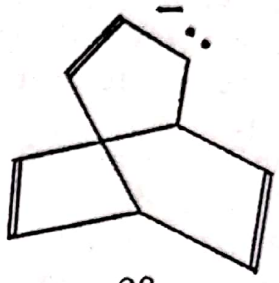
Scanned with OKEN Scanner

(vezi tabelul II-2). Datele tabelului arată, în plus, că sistemele policiclice conținînd inelul ciclopentadienic (de ex. *27*) pot fi acizi și mai puternici decît ciclopentadiena.

26



27

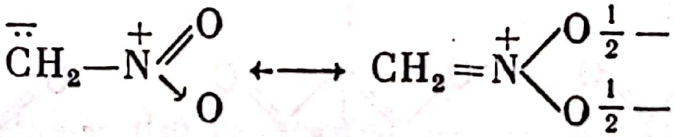


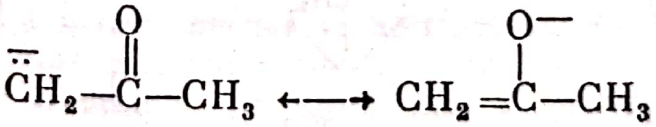
28

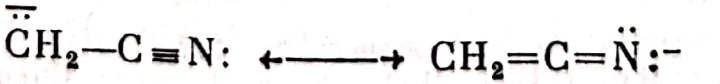
b. *Carbanioni bicicloaromatici.* Această clasă de carbanioni a fost recunoscută relativ recent[50]. Ea cuprinde carbanioni biciclici avînd un număr de electroni care satisfac regula *4n*. Un exemplu este carbanionul *28*, care a putut fi observat direct[51] datorită stabilității sale deosebite.

c. *Carbanioni stabilizați prin conjugare p-π*

Introducerea în poziția α față de atomul de carbon care posedă sarcina negativă a unor grupe conținînd sisteme de electroni π ($-NO_2$, C=O, $-COOR$, C=N—, $-CN$ etc.) stabilizează carbanionul prin posibilitatea conjugării electronilor *p* de la atomul de carbon cu electronii π ai acestor grupe. Stabilitatea carbanionului crește proporțional cu numărul acestor grupe (vezi tabelul II.2).







[50] M. G. GOLDSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6357 (1967).
[51] J. B. GRUTZNER și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Soc.", *90*, 6562 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

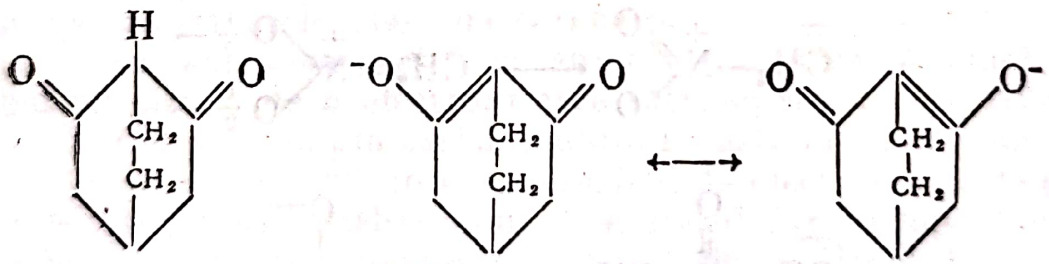
Mai puțin eficace decît dublele legături menționate sînt sistemele de electroni π din dublele legături carbon-carbon și nucleele aromatice. Aceste grupe, după cum se știe, pot stabiliza și o sarcină pozitivă. Un calcul simplu arată că stabilizării unei sarcini pozitive îi corespunde o energie de delocalizare mult mai mare decît cea corespunzătoare stabilizării unei sarcini negative.

Anionii mezomeri rezultați sînt anioni ambidenți[52], avînd posibilitatea de a reacționa la cele două capete ale sistemului.

După cum arată tabelul II.2 abilitatea grupelor enumerate mai sus în a stabiliza sarcina negativă a carbanionului scade în ordinea:

$$-NO_2 > -COR > -CN > -COOR.$$

Aceste grupe influențează în același sens și viteza de extragere a protonului din α (aciditatea cinetică) din derivații R—H corespunzători. Un exemplu din care rezultă mecanismul de acțiune a grupelor activante, prin conjugarea electronilor π ai acestora cu electronii *p* ai carbonului negativ, îl constituie β-dicetona *29*[53]. În carbanionul rezultat, structurile de tip *30a* și *30b* nu pot participa la stabilizarea carbanionului, deoarece contravin regulii lui Bredt[54]. Potrivit acestei reguli, în sistemele biciclice atomii de carbon cap de punte nu pot forma duble legături, neputînd adopta structură plană. Din această cauză, β-dicetona *29* este un acid mult mai slab decît β-dicetonele obișnuite.



29 *30a* *30b*

[52] R. GOMPPER, în „Angew. Chem.", *76*, 412 (1964).
[53] P. D. BARTLETT și G. F. WOODS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62*, 2933 (1944).
[54] J. BREDT, H. THOUET și J. SCHMITZ, în „Liebigs Ann. Chem." *437*, 1 (1924).

Scanned with OKEN Scanner

d. *Carbanioni stabilizați prin grupe heteroatomice avînd posibilitatea să utilizeze orbitali d.* Cei mai simpli reprezentanți ai acestei grupe de carbanioni sînt carbanionii α-halogenați (vezi cap. VIII, secțiunea 2). Este demonstrat că stabilitatea acestora scade în ordinea[55]:

$$R_2\ddot{C}J^- > R_2\ddot{C}Br^- > R_2\ddot{C}Cl^- > R_2\ddot{C}F^-$$

în acord cu sensul în care scade și abilitatea atomului de halogen de a utiliza orbitalii *d*. Stabilizarea produsă de atomul de halogen se explică prin posibilitatea acestuia de a utiliza orbitalii *d* în acomodarea sarcinii negative de la atomul de carbon:

$$R_2\overline{\ddot{C}}-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{X}}: \longleftrightarrow R_2C = \underset{\cdot\cdot}{\ddot{X}}:^-.$$

Atomul de fluor, neputînd grupa mai mult de opt electroni, nu va stabiliza carbanionul. În schimb, efectul său inductiv puternic va mări aciditatea protonilor învecinați.

Grupele heteroatomice conținînd sulf $\left(R\underset{\underset{O}{\downarrow}}{\ddot{S}}-,\ R-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{S}}-\ \text{etc.}\right)$

sau fosfor[56] $\left(R_2\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}-,\ R-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-\ \text{etc.}\right)$ sînt deosebit de interesante

prin faptul că unele dintre acestea pot stabiliza conformația carbanionului.

e. *Carbanioni vinilici, arilici și acetilenici.* Alchenele și arenele sînt acizi mai puternici decît alcanii corespunzători, iar acetilenele sînt la rîndul lor mult mai acide decît alchenele corespunzătoare. Aceasta se datorește hibridizării diferite a legăturii C—H în acești compuși, și anume sp^3 în alcani, sp^2

[55] J. HINE, N. W. BURSKE, M. HINE și P. B. LANGFORD în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1406 (1957).

[56] D. J. CRAM, R. D. TREPKA și P. ST. JANIAK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2749 (1966).

în alchene și arene și *sp* în acetilene. Creșterea proporției de orbital *s* în orbitalul hibrid mărește capacitatea atomului de carbon de a atrage electronii și prin aceasta legătura C—H devine mai acidă.

f. *Carbanioni simpli.* Carbanionii simpli derivînd de la alcani sau cicloalcani sînt cei mai puțin stabili. Aciditatea termodinamică a alcanilor și cicloalcanilor nu poate fi determinată, datorită vitezei mici cu care este atins echilibrul (13). Se poate măsura însă aciditatea cinetică[48].

Măsurătorile efectuate[48b] au arătat că la alcani, aciditatea cea mai mare o are legătura C—H din metan, legătura $C_{terț}$ —H fiind cea mai puțin acidă. La cicloalcani, pe lîngă natura atomului de carbon (primar, secundar sau terțiar) de la care este extras protonul, o influență hotărîtoare asupra acidității cinetice o are și mărimea ciclului, ciclopropanul fiind de aproximativ 10^5 ori mai acid decît ciclohexanul. Diferențele de aciditate între atomii de carbon primari, secundari și terțiari se datoresc efectelor inductive ale grupelor alchil. La cicloalcanii inferiori (ciclopropan, ciclobutan) caracterul de legătură parțial π a legăturii C—C determină o aciditate a legăturii C—H și mai mare.

Dat fiind modul prin care este stabilizată sarcina negativă de la atomul de carbon al carbanionului trebuie să admitem că molecula acestora este plană. Carbanionii simpli, precum și unii carbanioni substituiți cu grupe heteroatomice pot avea însă structuri piramidale similare structurii aminelor, izoelectronice cu aceștia. Indiferent de structura plană sau neplană a atomului de carbon posedînd sarcină negativă, reacțiile decurgînd prin intermediul carbanionilor ar trebui să fie nestereospecifice. Într-adevăr dacă molecula carbanionului este plană, activitatea optică inițială ar trebui să se piardă, intermediarul fiind simetric; dacă structura acestuia este piramidală, ca și în cazul aminelor, este de așteptat o inversie rapidă a configurației, ceea ce duce la racemizare. Lucrările lui Cram și col.[57] au arătat însă că reacțiile SE1 pot avea uneori stereospecificități înalte.

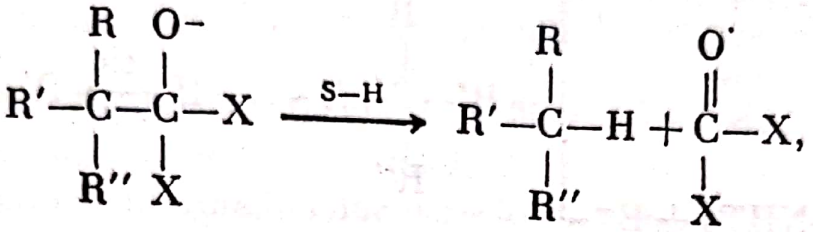
[57] D. J. CRAM, A. LANGEMANN, J. ALLINGER și K. R. KOPECKY, în „J. Amer. Chem. Soc.". *81*, 5741 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

2.2. STEREOCHIMIA REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE SE1

Cram și col. în lucrări începînd din 1959[57] au studiat cinetica și stereochimia reacțiilor SE1 pentru o mare varietate de tipuri de reacții. Aceste reacții pot fi împărțite după cum urmează:

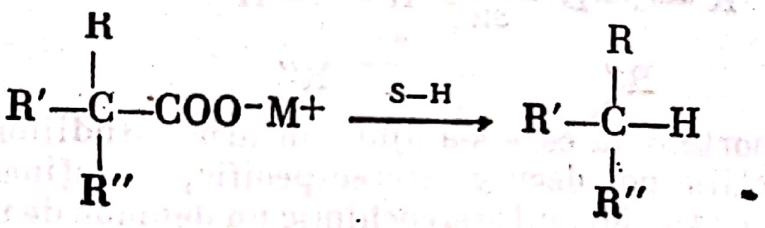
Reacții de scindare[57-63]:



(16)

în care R, R′ și R″ pot fi grupe alchil, aril, hidrogen, alcoxi, cian etc.; X și Y — grupe OR, alchil, aril, NR_2 etc., iar SH este dizolvantul donor de protoni. Reacțiile pot fi privite drept reacții de decondensare de tip aldolic sau inversul reacțiilor de tip Grignard etc.

Reacții de decarboxilare[64-66]:



(17)

[58] D. J. CRAM, A. LANGEMANN și F. HAUCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5750 (1959).

[59] D. J. CRAM, K. R. KOPECKY, F. HAUCK și A. LANGEMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5754 (1959).

[60] D. J. CRAM, F. HAUCK, K. R. KOPECKY, W. D. NIELSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5767 (1959).

[61] D. J. CRAM, J. L. MATEOS, F. HAUCK, A. LANGEMANN, K. R. KOPECKY, W. D. NIELSEN și J. ALLINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.". *81*, 5774 (1961).

[62] D. J. CRAM și W. D. NIELSEN, „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2174 (1961).

[63] D. J. CRAM și B. RICKBORN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2178 (1961).

[64] D. J. CRAM și P. HABERFIELD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2354 (1961).

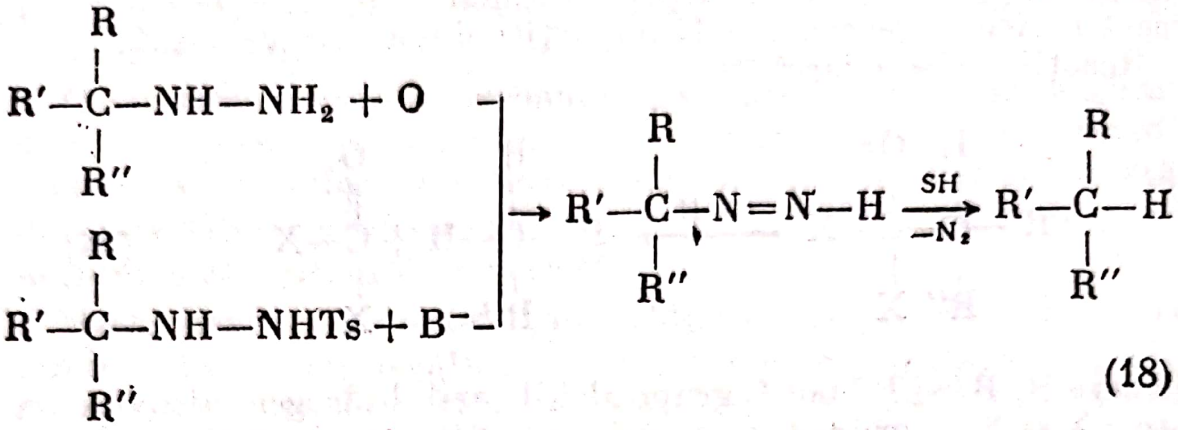
[65] D. J. CRAM și A. S. WINGROVE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1100 (1963).

[66] D. J. CRAM și P. HABERFIELD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2363 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

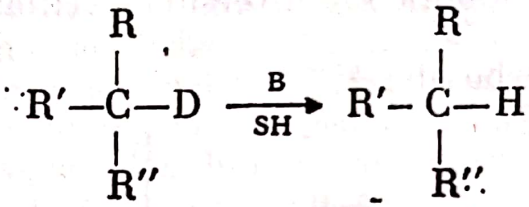
în care M^+ este un cation monovalent, K^+, Li^+, $\overset{+}{N}R_4$ etc.

Reacţii de tip Kishner-Wolff[67]:



(18)

Reacţii de schimb izotopic [68-72]:



(19)

Rezultatul important la care s-a ajuns în urma studiilor efectuate este că reacţiile pot decurge stereospecific, cu reţinere sau inversie de configuraţie. Mersul stereochimic nu depinde de natura grupei deplasate (O=CXY, CO_2, N_2, H^+ etc.), ci de natura grupelor R din substrat şi de sistemul bază-dizolvant[68-72] folosit. Comportarea este, prin aceasta, similară reacţiilor de tip SN1.

Dacă R=CH_3, R′=C_2H_5 şi R″=C_6H_5, reacţiile de tip (16), (17), (18) şi (19) decurg stereospecific. Prezenţa grupei fenil în

[67] D. J. CRAM şi J. S. BRADSHAW, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1108, (1963).

[68] D. J. CRAM, C. A. KINGSBURY şi B. RICKBORN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3688 (1961).

[69] D. J. CRAM, B. RICKBORN, C. A. KINGSBURY şi P. HABERFIELD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3678 (1961).

[70] D. J. CRAM şi L. GOSSER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5445 (1964).

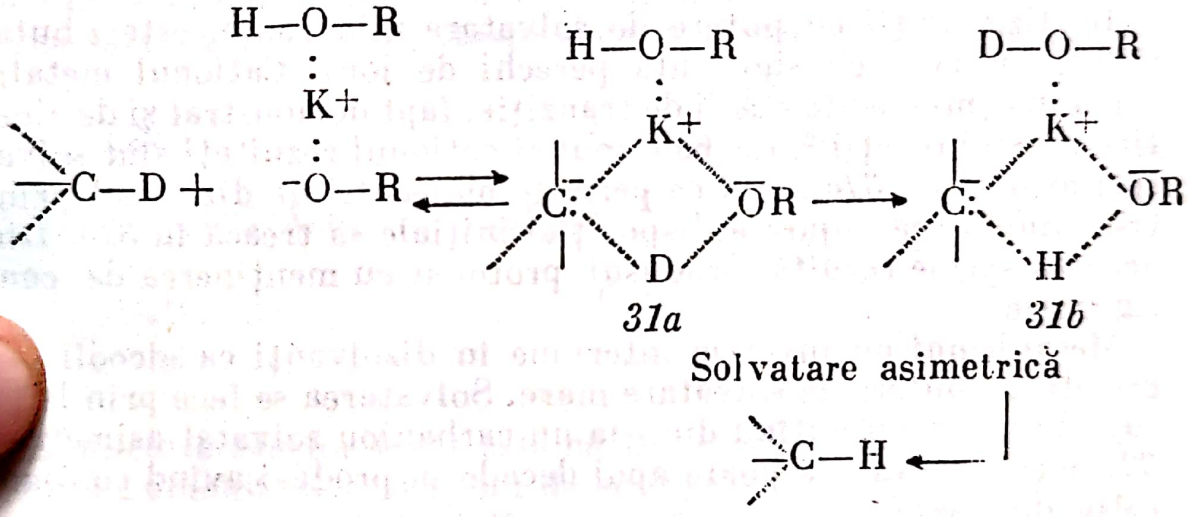
[71] D.J. CRAM şi A.S. WINGROVE, în „J. Amer. Chem. Soc .", *86*, 5490 (1964).

[72] W. D. KOLLMEYER şi D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1779, 1784 (1968).

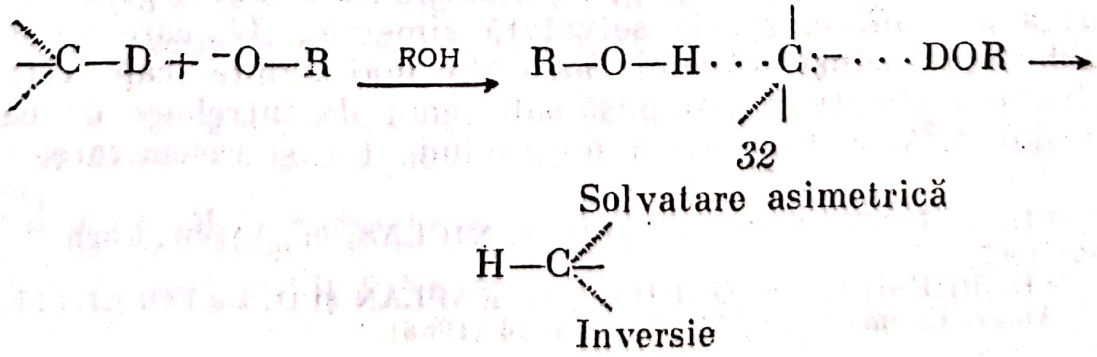
α, capabilă să preia sarcina negativă a carbanionului şi deci să-l transforme într-un ion mezomer plan, ar fi de aşteptat să determine lipsa stereospecificităţii reacţiilor acestor substraturi. Faptul că acestea reacţionează totuşi stereospecific indică intervenţia altor factori care nu pot fi determinaţi decît de fenomenele de solvatare. Reacţiile acestor derivaţi pot decurge cu păstrarea netă a configuraţiei (>90% reţinere) în *t*-butanol cu *t*-butoxid, inversia netă a configuraţiei (~60% inversie) în metanol sau glicol şi racemizare totală în dimetilsulfoxid.

Acest mers stereochimic poate fi explicat prin natura diferită a solvatării intermediarilor perechi de ioni, reacţia putînd fi formulată[72] în cazul schimbului de hidrogen în felul următor:

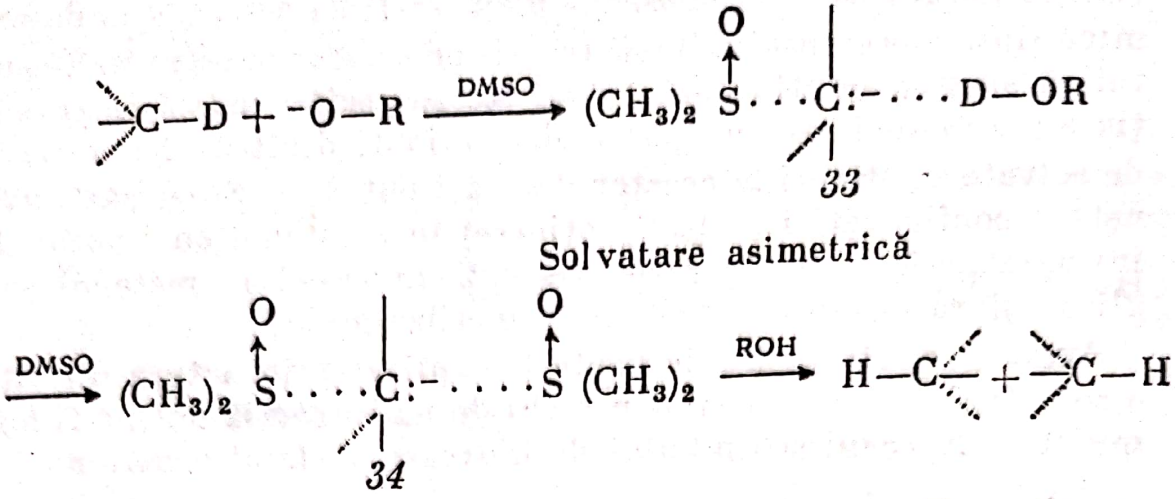
A. Mecanismul păstrării configuraţiei iniţiale:



B. Mecanismul inversiei configuraţiei iniţiale:



C. Mecanismul racemizării:



În dizolvanții cu putere de solvatare mică, cum este *t*-butanolul, intervin cu siguranță perechi de ioni. Cationul metalic intră în componența stării de tranziție, fapt demonstrat și de cinetica acestei reacții[72]. Carbanionul și cationul rezultați sînt solvatați asimetric, *31a*, ceea ce permite moleculei de dizolvant printr-o simplă rearanjare a dispoziției inițiale să treacă în *31b*. Din această specie rezultă produsul protonat cu menținerea de configurație.

Mecanismul cu inversie intervine în dizolvanți ca alcooli sau glicoli, cu putere de solvatare mare. Solvatarea se face prin legături de hidrogen putînd duce la un carbanion solvatat asimetric, *32*. Specia solvatată poate apoi decade în produși avînd configurația inversată.

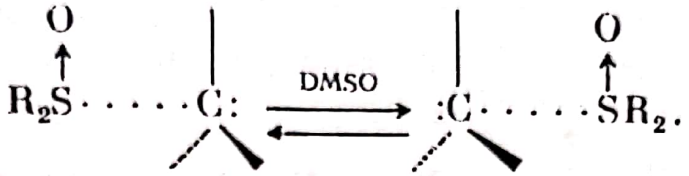
Dimetilsulfoxidul (DMSO) este un foarte bun dizolvant pentru carbanioni[73]. Specia solvatată asimetric, *33*, nu poate decade într-un produs de substituție; cu excesul de DMSO, ea se poate transforma însă într-o specie solvatată simetric, *34*, care va duce evident la produși racemici. S-a arătat mai înainte (cap. III) că solvatarea simetrică este pusă sub semn de întrebare de către Breslow[74]. Absența acesteia nu exclude totuși racemizarea, ea

[73] D. MARTIN, A. WEISE și H. J. NICLAS, în „Angew. Chem.", *79*, 340 (1967).

[74] R. BRESLOW, S. GARRAT, L. KAPLAN și D. La FOLLETTE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4051, 4056 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

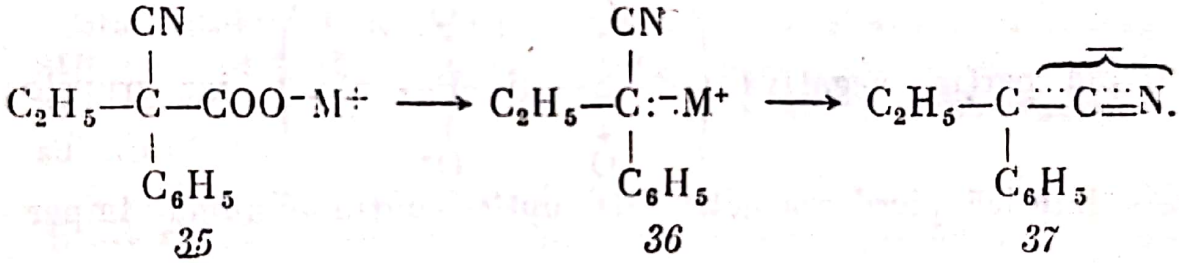
putînd avea loc și prin stabilirea unui echilibru rapid între specii solvatate asimetric:



(20)

Desigur că echilibrul (20) poate interveni și în cazul speciilor *32*. Aceste specii pot însă decade la compuși covalenți înainte ca echilibrul să se stabilească.

Interesantă este comportarea în aceste reacții a derivaților la care unul dintre substituenți (R, R′, R″) este o grupă cu posibilitate de conjugare. Cram și col. au arătat că în cazul grupelor CN[66,75], RCO[75] sau $CONR_2$ și $COOR$[69] reacțiile sînt mult mai puțin stereospecifice. Decarboxilarea sării de amoniu a nitrilului *35*[64] în *t*-butanol decurge cu 10% reținere, în timp ce decarboxilarea sării de litiu sau potasiu are loc cu racemizare totală:



35 *36* *37*

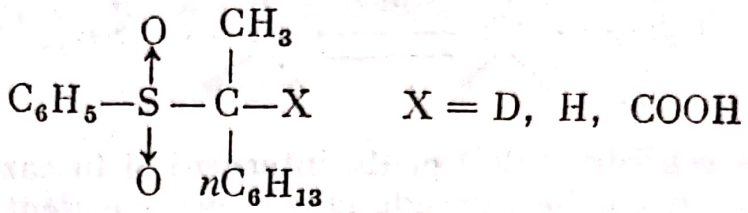
Explicația acestor fapte este că în perechea de ioni rezultată, ionul de amoniu este suficient de acid pentru a protona carbonul înainte ca perechea de ioni *36* să treacă în *37*. Acest proces nu mai este posibil pentru sărurile de potasiu sau litiu care nu au decît posibilitatea de a trece în *37*.

O reacție a cărei specificitate nu depinde de natura dizolvantului este protonarea derivaților sulfonici[65,66,76,77,78] de tip *38*.

[75] D. J. CRAM și L. GOSSER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5457 (1964).
[76] E. J. COREY și E. T. KAISER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 490 (1961).
[77] D. J. CRAM, D. A. SCOTT și W. D. NIELSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3696 (1961).
[78] D. J. CRAM și S.H. PINE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1096 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

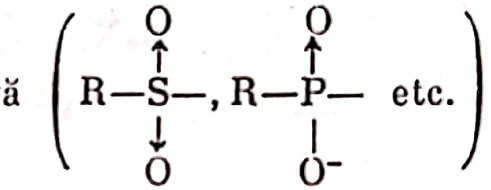
Decarboxilarea acidului *38* (X = COOH) și schimbul izotopic în cazul sulfonei *38* (X = D) sînt reacții care decurg cu reținerea predominantă a configurației chiar și în glicol sau dimetilsulfoxid.



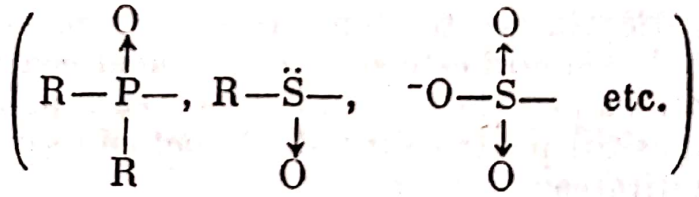
X = D, H, COOH

38.

Studiind un mare număr de exemple, Cram și col.[56,65,79,80] constată că grupele heteroatomice conținînd sulf și fosfor se pot împărți în grupe care induc asimetria atomului de carbon carbanionic și grupe care determină pierderea activității optice. Grupele care induc asimetria conțin doi atomi de oxigen cu

sarcină parțial negativă  iar grupele

care implică pierderea activității optice conțin un număr impar

de atomi de oxigen 

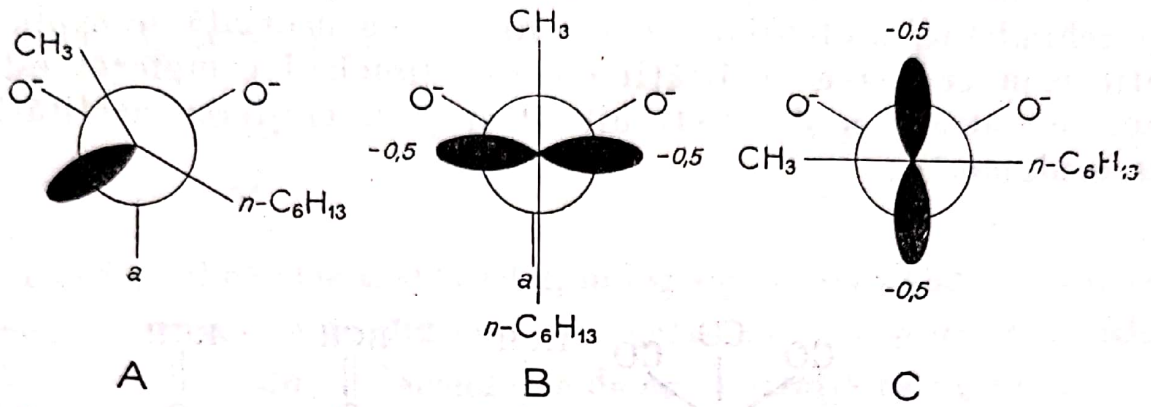
Păstrarea configurației la prima grupă de derivați se poate explica admițînd că atomul de carbon carbanionic are o hibri-

[79] D. J. CRAM, R. D. TREPKA și P. ST. JANIAK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2731 (1964).

[80] H. L. GOERING, D. L. TOWNS, și B. DITTMAR, în „J. Org. Chem.", *27*, 736 (1962).

dizare sp^3 (structură piramidală), în care inversia configurației este împiedicată din motive electronice și sterice (vezi fig. VII.1).

Stările de tranziție imaginabile pentru inversia piramidală sînt defavorizate atît datorită concentrării sarcinilor (*C*), cît și datorită repulsiei dintre grupele voluminoase (*B*)[56].



Carbanion piramidal *Stări de tranziție pentru inversia piramidală*

Fig. VII. 1 Configurația carbanionilor avînd o grupă sulfonă vecină

Stabilitatea structurii piramidale (*A*) ar putea fi determinată atît de faptul că în această configurație repulsia electrostatică este minimă cît și de posibilitatea participării unui orbital *d* al sulfului[77].

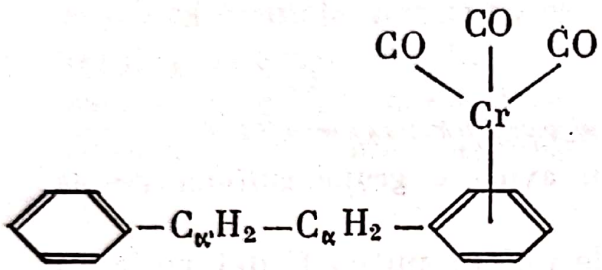
O altă interpretare consideră carbanionul plan, avînd o hibridizare sp^2. El poate apărea însă într-o formă asimetrică (*C*), atacul protonului producîndu-se preferențial dintr-o parte. Această interpretare este la fel de plauzibilă.

La derivații conținînd un număr impar de atomi de oxigen legați de heteroatom (S sau P) conformațiile sînt fie plane și simetrice, fie piramidale și ușor convertibile, astfel că racemizarea are loc.

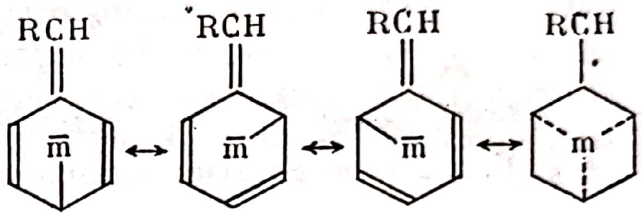
2.3. REACȚII DE SCHIMB IZOTOPIC, RACEMIZARE ȘI HALOGENARE

Reacțiile de schimb izotopic carbonionice se produc cu ușurință la derivați la care, fie aciditatea cinetică, fie aciditatea termodinamică este mare[49]. Exemple de asemenea reacții au fost studiate pe larg de către Cram și colab. în directă legătură cu stereochimia substituției electrofile unimoleculare (v. secțiunea

precedentă și pag. 433). Un tip interesant de reacție de schimb D—H a fost studiat de Roșca[80a]. Tratînd 1,2-difeniletantricarbonilcromul *39* cu etoxid de sodiu în etanol deuterat, autorul a constatat că nu se înlocuiesc decît protonii din nucleul complexat (în proporție de cca 20%) și protonii de la grupa metilenică vecină cu nucleul complexat (cca 80%). Faptul că protonii din α' nu se schimbă iar protonii din α se schimbă cu ușurință se explică atît prin creșterea aciditățiii cinetice (nucleul complexat este puternic atrăgător de electroni) cît și prin creșterea aciditățiii termodinamice.



39



$m = Cr(CO)_3$; $R = C_6H_5-CH_2$

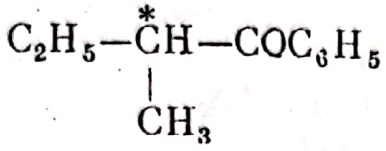
40

Carbanionul format este probabil stabilizat printr-un efect de conjugare de tipul arătat mai sus (*40*).

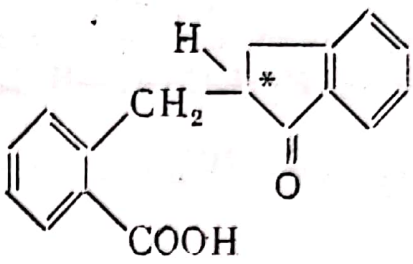
Lapworth[81] este primul care a observat că halogenarea cetonelor decurge cu o viteză independentă de natura și concentrația halogenului. Bartlett și Stauffer[82] constată că viteza de iodurare a cetonei *41* în cataliza acidă este practic egală cu viteza de racemizare a acesteia în mediu acid. Hsü, Ingold și Wilson[83], folosind același substrat, au arătat că în cataliza bazică raportul constantelor vitezelor de racemizare și deuterare este aproximativ 1.

[80a] S. ROȘCA, Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1972.
[81] LAPWORTH în „J. Chem. Soc.“, *85*, 30 (1904).
[82] P. D. BARTLETT și C. H. STAUFFER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *57*, 2580 (1935).
[83] S. K. HSÜ, C. K. INGOLD și C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.“, *1938*, 78.

De asemenea, vitezele de halogenare și racemizare ale acidului cetonic *42* sînt practic egale în cataliza acidă[84] sau bazică[85].

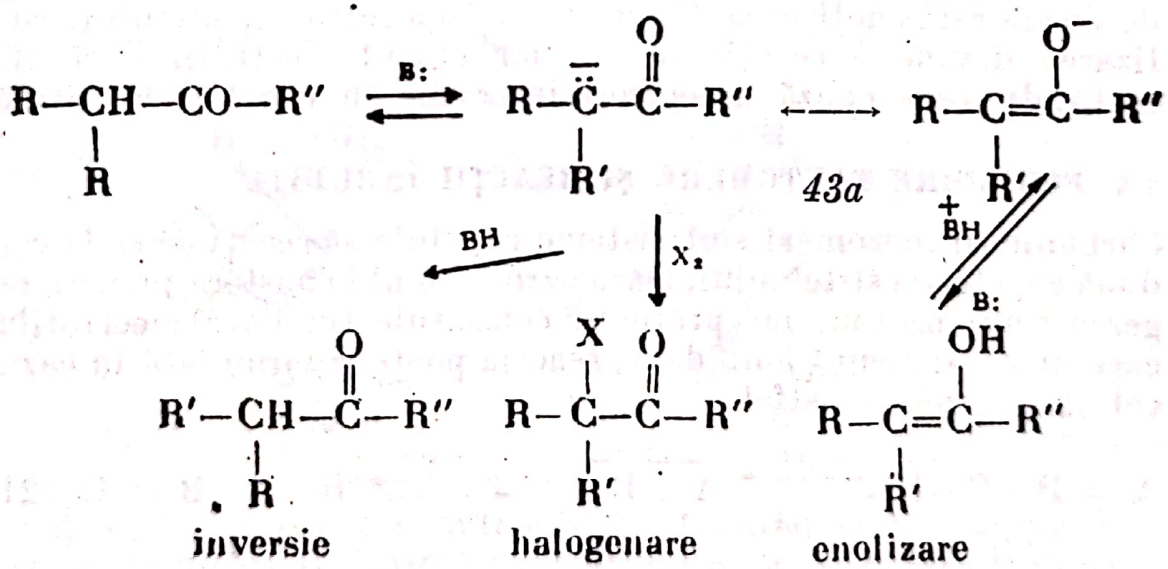


41



42

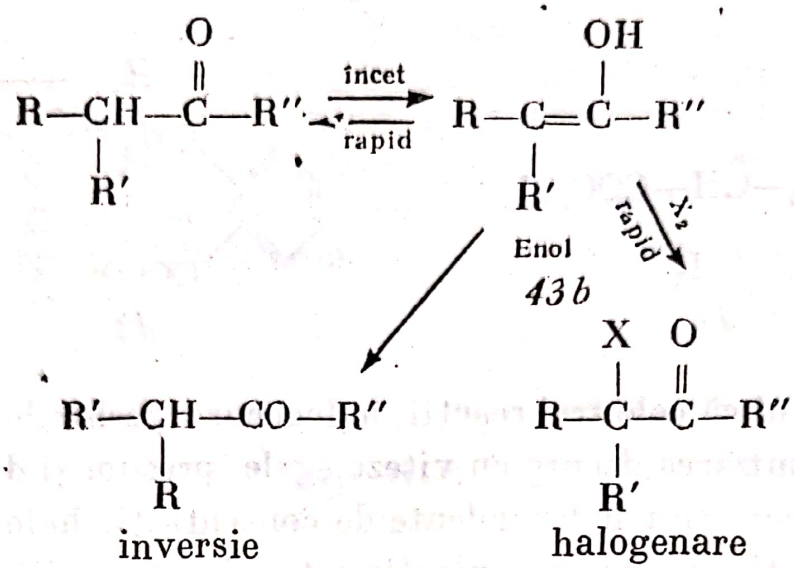
Din faptul că cele trei reacții, halogenarea, schimbul de deuteriu și racemizarea decurg cu viteze egale, precum și din ecuațiile de viteză care sînt independente de concentrația halogenului dar sînt proporționale cu concentrația cetonei și a speciilor catalitice (baza sau acidul) se poate admite că aceste reacții au intermediari comuni. Natura intermediarului în cele două tipuri de cataliză (bazică sau acidă) va fi bineînțeles diferită. În acord cu acestea, în cataliza bazică, intermediarul care se formează în etapa determinantă de viteză nu poate fi decît carbanionul *43a*.



[84] C. K. INGOLD și C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1934*, 773.
[85] S. K. HSÜ și C. L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1936*, 623.

Scanned with OKEN Scanner

În cataliza acidă, intermediarul comun este cu siguranță forma enolică a cetonei, *43b*.



Apariția enolului ca intermediar în reacțiile menționate este susținută și de lucrările lui Hammett și Zucker[86]. Acești autori au observat că viteza iodurării și bromurării acetofenonei în soluții diluate de acid percloric sau sulfuric este într-adevăr independentă de natura și concentrația halogenului; în soluții concentrate însă viteza de reacție depinde de natura și concentrația halogenului. Aceasta arată că în soluții diluate etapa determinantă de viteză este enolizarea. Cu creșterea concentrației acidului, enolizarea devine o reacție rapidă iar atacul electrofil o reacție lentă, din care cauză halogenul intervine în ecuația de viteză.

2.4. ECHILIBRE TAUTOMERE ȘI REACȚII ÎNRUDITE

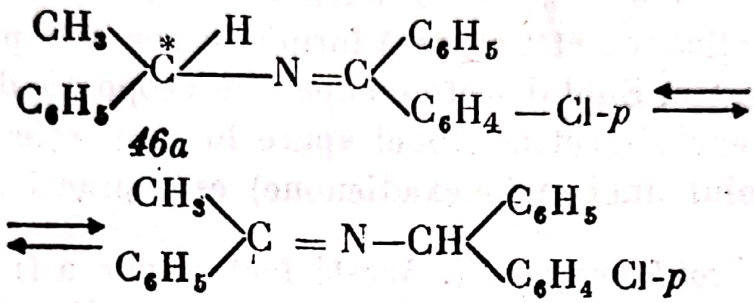
Carbanionii mezomeri sînt sisteme capabile să reacționeze la cele două capete ale sistemului. Dacă carbanionul ia naștere prin extragerea unui proton, iar protonul constituie totodată electrofilul care atacă sistemul ambident, reacția poate fi formulată în cazul cel mai general astfel:

$$\underset{44a}{A=B-C-H} \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{45}{A\cdots B\cdots C} \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} \underset{44b}{H-A-B=C} \qquad (21)$$

[86] L. ZUCKER și L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 2785, 2791 (1939).

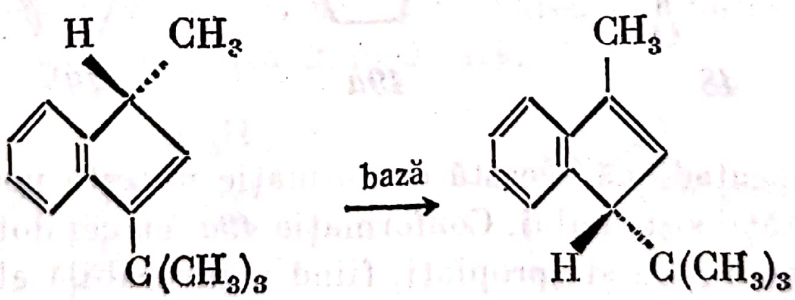
Procesul (21) nu reprezintă altceva decît echilibrarea a două forme tautomere, *44a* și *44b*. Transformarea unei forme tautomere în alta poate avea loc în etape (ca mai sus) sau printr-un proces concentrat, în care extragerea protonului de la un capăt și cedarea unui alt proton la capătul celălalt al sistemului sînt două procese practic concomitente.

Mecanismul concertat pare a interveni[87] la tautomerizarea iminei *46a* la imina *46b*:



46a ⇌ *46b*

Studii sistematice ale reacțiilor de tip (21), atît în sisteme conținînd numai atomi de carbon[87a], de tipul *t*-butilmetilindenului *47*, precum și în heterosisteme de tip *46*[87b], au indicat că reacția poate decurge stereospecific. Stereospecificitatea reacției depinde și în acest caz de sistemul bază—dizolvant folosit.



47a *47b*

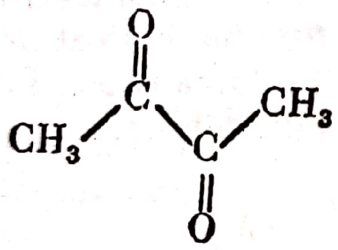
[87] C. K. INGOLD și C.L. WILSON, în „J. Chem. Soc.", *1934*, 93.
[87a] J. ALMY, D. C. GARWOOD și D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 4321 (1970).
[87b] D. A. JAEGER, D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 4452 (1969); D. J. CRAM, comunicare personală.

Reacţiile de acest tip prezintă interes pentru înţelegerea reacţiilor de transaminare, care după cum se ştie, decurg în celule vii stereospecific.

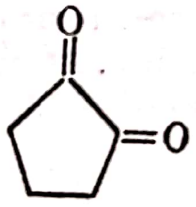
Transformările tautomere sînt bine cunoscute în cazul echilibrului ceto-enolic. La cetone simple, cum ar fi acetona, forma cetonică predomină net (vezi tabelul VII.1). Forma enolică pare a fi avantajată de mai mulţi factori, şi anume:

a. *Factori electronici.* Cu cît sistemul electronic este mai extins în forma enolică, cu atît această formă va apare în proporţie mai mare în amestec. Enolul acetonei apare în proporţie de 0,00025%, în timp ce enolul acetilacetonei apare în proporţie de 80%, iar fenolul (enolul unei ciclohexadienone) este practic 100% enol.

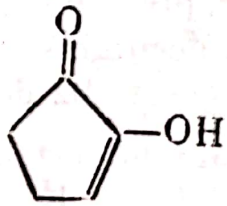
b. *Factori conformaţionali.* Aceşti factori par a fi responsabili pentru proporţia mare de enol la 1,2-ciclopentadionă, *49*, în comparaţie cu diacetilul. În diacetil conformaţia preferată este *trans*, *48*, cu atomii de oxigen depărtaţi unul de altul la maximum.



48



49a



49b

În ciclopentadionă această conformaţie nu este posibilă datorită rigidităţii sistemului. Conformaţia *49a*, cu cei doi dipoli carbonili într-un plan şi apropiaţi, fiind nefavorabilă electrostatic, compusul adoptă forma enolică *49b*, electrostatic mai favorabilă.

c. *Dizolvant.* După cum se vede din tabel, forma cetonică a esterului acetilacetic (mai polară) este preferată în dizolvanţi polari, în timp ce forma enolică (mai puţin polară) creşte simţitor în dizolvanţii nepolari de tipul benzenului şi hexanului.

Scanned with OKEN Scanner

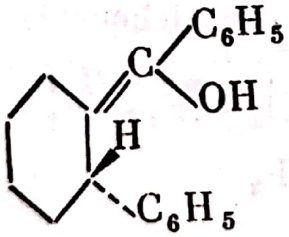
TABELUL VII. 1

Conținutul în enol al cîtorva cetone, dicetone și cetoesteri[a]

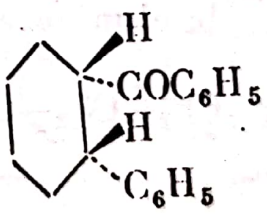
Compus	Enol %
$CH_3—CO—CH_3$	0,00025
$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$	80
$CH_3—CO—CH_2—COOEt$	7,5 (în stare lichidă)
	0,4 (în apă)
	5,7 (în CH_3 COOH)
	16,2 (în benzen)
	46,4 (în hexan)
Ciclopentanonă	0,0048
Ciclohexanonă	0,020
$CH_3—CO—CO—CH_3$	0,0056
1,2—Ciclopentadionă	100%

a) Valori citate de J. HINE în *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., 1962, p. 243 și E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt. Rinehart Winston, New York, 1959, p. 380.

Transformarea formei enolice în forma cetonică (stabilă) poate fi un proces stereospecific[88,89]. Astfel Zimmerman[88] a observat că în formarea 1-benzoil-2-fenilciclohexanului din enolul corespunzător *50a* rezultă *cis* derivatul, *50b*, deși acesta este izomerul instabil. Aceasta se explică prin protonarea anionului ambident prin partea cea mai puțin împiedicată.



50a



50b

[88] H. E. ZIMMERMAN, în „J. Org. Chem.", *20*, 549 (1955).
[89] H. E. ZIMMERMAN și T. W. CUTSHALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 4305 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

Una dintre problemele care se pun în reactivitatea anionilor ambidenți de tip *45* este precizarea capătului sistemului care va fi atacat de electrofil. S-au stabilit mai multe reguli[52]. Astfel, natura produșilor este determinată de controlul termodinamic sau cinetic al reacției, de reactivitatea reactantului electrofil, de natura atomilor A și C de la capătul sistemului ambident etc. În reacțiile controlate termodinamic electrofilul se leagă de atomul cel mai electronegativ (O > N > C). În reacțiile controlate cinetic este atacat fie atomul cel mai nucleofil din sistem (C > > N > O) dacă electrofilul este slab, fie atomul cel mai negativ dacă electrofilul este puternic. Din această cauză acidularea (H^+, electrofil puternic) combinației sodate a esterului acetilacetic, la —78°C (stabilirea echilibrului ceto-enolic este lentă), duce numai la forma enolică (oxigen mai negativ decît carbon), în timp ce alchilarea (RX, electrofil slab) aceleiași combinații are loc la carbon.

2.5. ALTE REACȚII CARBANIONICE

Este dovedit de multă vreme[90-92] că reacția de decarboxilare este o reacție carbanionică:

$$R{-}COOH \xrightarrow{\text{bază}} RCOO^- \longrightarrow R{:}^- \xrightarrow{SH} RH.$$

Ca și în celelalte tipuri de reacții carbanionice, stereochimia decarboxilării depinde de natura dizolvantului în care are loc reacția[64]. Carbanionul format, pe lîngă reacția de protonare, poate suferi fie o reacție de eliminare α cu formare de carbenă[93]:

$$CCl_3{-}COO^- \xrightarrow{-CO_2} \ddot{C}Cl_3^- \longrightarrow \ddot{C}Cl_2 + Cl^-,$$

fie o reacție de eliminare β cu formare de alchenă[94]:

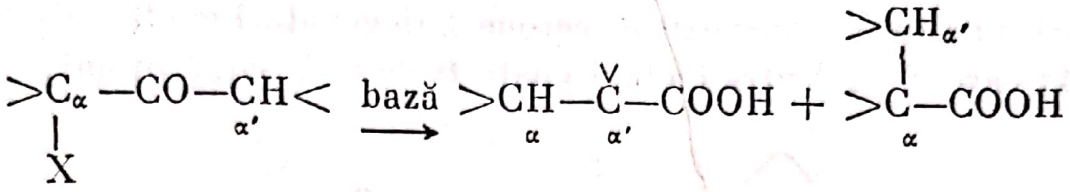
$$CCl_3{-}CF_2{-}CF_2{-}COO^- \xrightarrow{-CO_2} CCl_3{-}CF_2{-}\ddot{\overline{C}}F_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CCl_3{-}CF{=}CF_2$$

[90] R. A. FAIRDOUGH, în „J. Chem. Soc.", *1938*, 1186.
[91] P. DYSON și D. L. HAMMICK, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1724.
[92] B. R. BROWN și D. L. HAMMICK, în „J. Chem. Soc.", *1949*, 173, 659; *ibidem*, *1950*, 778.
[93] W. M. WAGNER, în „Proc. Chem. Soc.", *1959*, 229.
[94] G. van DYKE-TIERS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 6704 (1955).

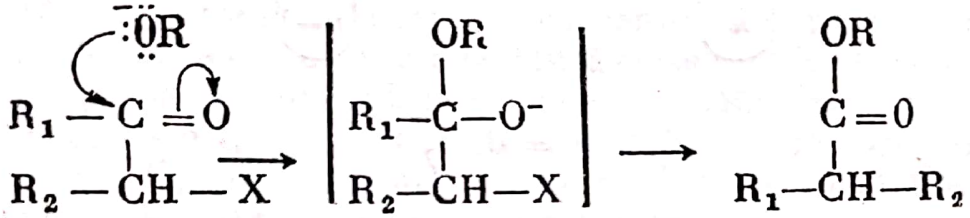
Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile de eliminare sînt însoţitoare frecvente ale reacţiilor de substituţie electrofilă (vezi cap. VIII).

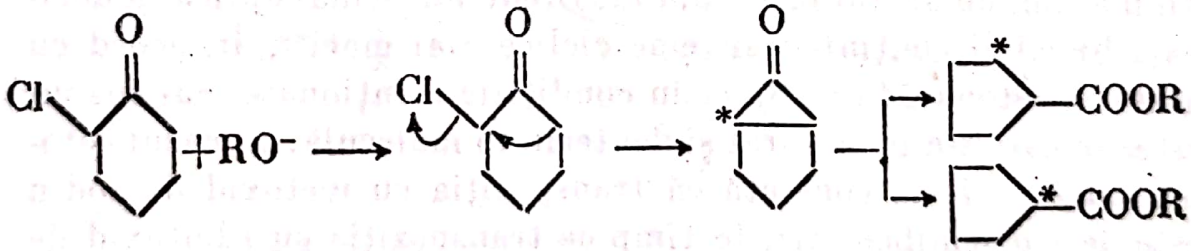
Sînt cunoscute de asemenea reacţii de transpoziţie carbanionică. Cea mai cunoscută este transpoziţia Favorski[95] care constă în transformarea unei cetone α-halogenate, într-un acid sau ester în cataliză bazică:



S-a admis iniţial pentru această reacţie un mecanism asemănător transpoziţiei benzilice[96] (transpoziţie semibenzilică):



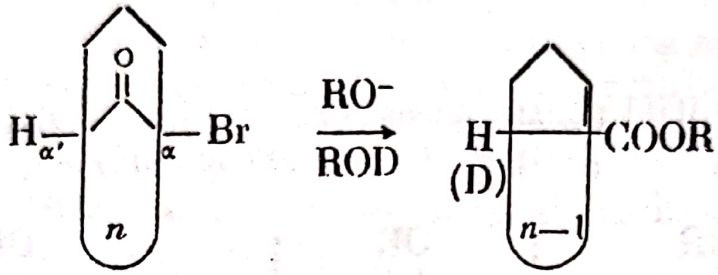
Loftfield[97] folosind atomi marcaţi în reacţia α-clorciclohexanonei, *51*, din repartiţia uniformă a carbonului marcat între atomii C_2 şi C_3 ai acidului ciclopentancarboxilic rezultat, *52*, ajunge la concluzia că intermediarul reacţiei trebuie să fie simetric, *53*. După acest autor reacţia implică extragerea unui proton din α', cu formarea unui carbanion, urmată de atacul electrofil al carbonului din α şi închiderea unui inel ciclopropanic.



51 *52* *53*

[95] A. S. KENDE, în „Organic Reactions", *11*, 261 (1960).
[96] B. TSCHOUBAR şi O. SACKUR, în „Compt. rend.", *208*, 1020 (1939).
[97] R. B. LOFTFIELD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 632 (1950); *ibidem*, *76*, 35 (1954).

Acest mecanism nu este aplicabil decît în cazul halogenocetonelor conținînd în α′ un hidrogen. Cele care nu conțin un asemenea atom reacționează probabil prin mecanismul semibenzilic[95]. Intervenția celor două tipuri de mecanisme în transpoziția Favorski a fost clar dovedită, de curînd, de Warnhoff, Wong și Tai[98]. Acești autori au supus transpoziției cetone halogenate biciclice de tip *54*, în care unul dintre cicluri poate fi de 6, 7 sau 8 atomi.



54

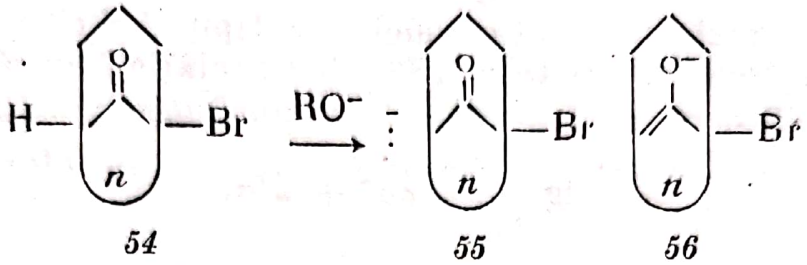
$n = 6, 7, 8$

Este de așteptat ca aceste sisteme să nu formeze carbanioni stabili, deoarece contravin regulii lui Bredt, ceea ce ar determina cursul reacției prin mecanism semibenzilic. Se observă într-adevăr că bromcetona *54* ($n = 6$) tratată cu metoxid de sodiu în metanol deuterat sau cu *t*-butoxid de potasiu în *t*-butanol deuterat dă un produs de transpoziție care nu a încorporat deuteriu în moleculă. Mecanismul de reacție nu este deci carbanionic. Studii mai noi au arătat că regula lui Bredt nu se mai aplică la derivați biciclici conținînd sisteme ciclice mai mari[99]. În acord cu aceasta, cetona *54* ($n=8$) dă în condițiile menționate mai sus un ester în care s-a încorporat și deuteriu în moleculă. În cazul cetonei cu $n = 7$, se constată că transpoziția cu metoxid de sodiu este de tip semibenzilic, în timp ce transpoziția cu *t*-butoxid de potasiu (o bază mult mai puternică) este carbanionică. Aceasta

[98] E. W. WARNHOFF, C. M. WONG și W. T. TAI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 514 (1968).
[99] J. A. MARSBALL și H. FAUBL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5965; vezi și J. R. WISEMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5966 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

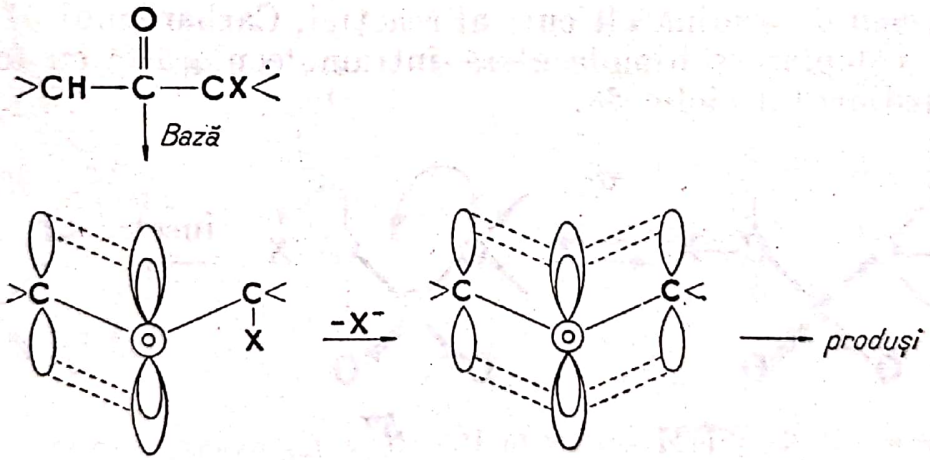
arată că la cetonele biciclice cu $n > 6$ este posibilă stabilizarea carbanionului prin structuri de tip *56*.



54 *55* *56*

$n = 7,8$ $n = 7,8$

Închiderea unui inel ciclopropanic în mecanismul carbanionic necesită lipsa unei stabilizări a carbanionului prin conjugarea electronilor de la C_α', cu dubla legătură carbon-oxigen. Din această cauză ar părea mai plauzibilă ca intermediarul simetric ciclopropanonic să fie o specie delocalizată (Fig. VII.2) în care interacțiunea dintre C_α' și grupa carbonil nu se distruge. Expulzarea lui X este în acest caz similară unui mecanism SN1.



Exemplu:

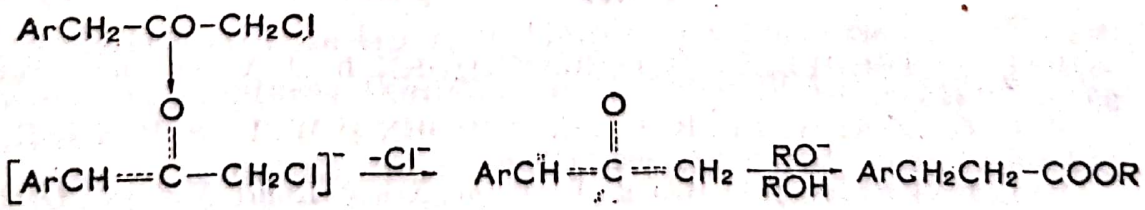


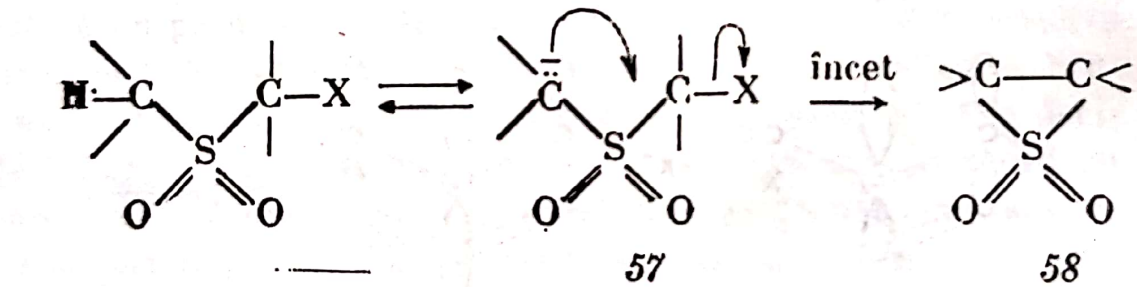
FIG. VII.2 Reprezentarea electronică și orbital-moleculară a transpoziției Favorski.

Specia delocalizată ar putea în principiu să dea naştere la derivatul ciclopropanonic sau direct la produşii de reacţie. Această ipoteză a fost verificată de Bordwell şi col.[100] care au studiat transpoziţia Favorski în cazul cetonelor de tipul $ArCHCl—CO—CH_3$. Autorii găsesc că aceste reacţii satisfac o relaţie liniară de energie liberă de forma:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma^+ + \rho'\sigma,$$

ceea ce indică pe de o parte formarea carbanionului (corelarea cu σ — Hammett) iar pe de altă parte dezvoltarea unei sarcini pozitive în poziţia α (corelare cu σ^+ — Brown). Constanta ρ fiind negativă şi mare ($\rho = -2{,}37$) sprijină şi mai mult această ipoteză. La o concluzie similară[101] s-a ajuns studiindu-se şi transpoziţiile derivaţilor de tipul $ArCH_2—COCH_2—Cl$.

O reacţie înrudită cu transpoziţia Favorski este reacţia Ramberg — Bäcklund[102]. Substraturile care suferă această reacţie conţin în locul grupei carbonil o grupă sulfonică. Deşi efectul atrăgător de electroni este mai puternic la această grupă, lipsa posibilităţilor de conjugare a carbanionului cu dubla legătură sulf-oxigen determină alt curs al reacţiei. Carbanionul *57* format suferă o deplasare bimoleculară intramoleculară[103] cu formarea intermediarului ciclic *58*.

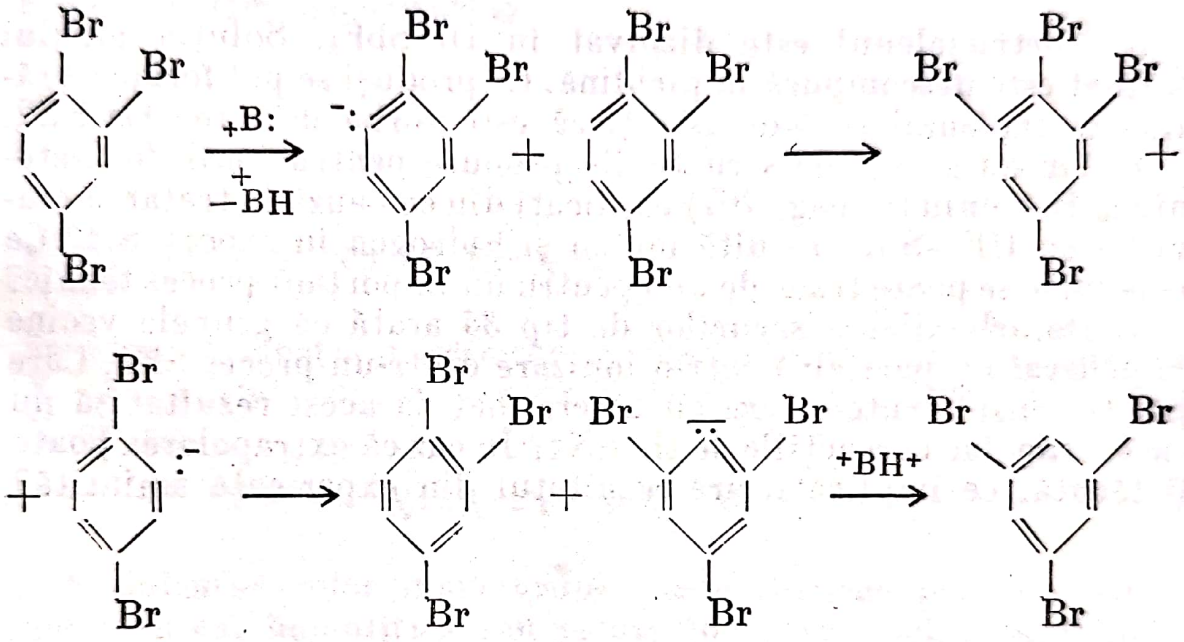


[100] F. G. BORDWELL şi R. G. SCAMEHORN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6751 (1968).
[101] F. G. BORDWELL, R. G. SCAMEHORN şi W. L. SPRINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 2087 (1969).
[102] L. RAMBERG şi B. BÄCKLUND, în „Arkiv. Kemi, Mineral, Geol.", *13A*, nr. 27 (1940).
[103] F. G. BORDWELL şi J. M. WILLIAMS Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 435 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

În acord cu acest mecanism se găseşte o corelare bună ρσ— Hammett, în care constanta ρ are o valoare pozitivă[104] (ρ = + +0,8).

Transpoziţia bazică a unor derivaţi polihalogenaţi aromatici este înrudită cu mecanismul SE1. Astfel, transformarea 1,2,4-tribrombenzenului în 1,3,5-tribrombenzen, decurge după Bunnett[105] astfel:



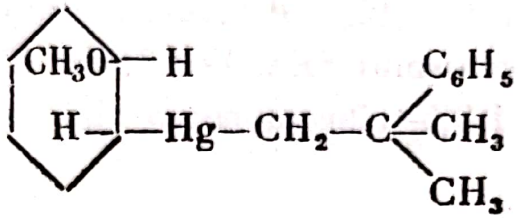
3. PROBLEME

1. Să se demonstreze cu ajutorul metodei HMO că în cazul unei reacţii SN2 singura stare de tranziţie posibilă a reacţiei este o stare de tranziţie de tip *1*, în timp ce pentru o reacţie SE2 este posibilă şi adoptarea unei stări de tranziţie de tip *2* (vezi p. 403).

[104] M. D. WOLFINGER, Teză de dizertaţie, Northwestern University, 1968, citat după[101].

[105] J. F. BUNNETT şi colaboratorii, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 1183, 1190, 1198, 1201 (1971).

2. De ce în argumentarea lui Winstein (vezi p. 405) a stereochimiei substituției electrofile bimoleculare (SE2) nu s-a folosit și izomerul *trans*-corespunzător.



3. Nortriciclenul este dizolvat în DF-SbF_5. Soluția ionului format este descompusă în piridină. Ce produși se pot forma? Arătați mecanismul și demonstrați că este vorba de o reacție SE2.

4. Ținînd seama de structurile propuse pentru ionii de C-etoniu și H-etoniu (v. pag. 267) explicați din ce cauză la tratarea etanului cu HF—SbF_5 rezultă metan și hidrogen în raport 8:1? Ce concluzie se poate trage de aici pentru un important proces tehnic?

5. Decarboxilarea sărurilor de tip *35* arată că grupele vecine în general nu participă într-o ionizare dintr-un proces SE1. Care pot fi considerentele care au determinat ca acest rezultat să nu fie extrapolat la reacțiile de tip SN1? În caz că extrapolarea poate fi făcută, ce implicații are rezultatul din experiența amintită?

Scanned with OKEN Scanner

C. REACȚII DE ELIMINARE ȘI ADIȚIE

Capitolul VIII

Reacții de eliminare

1. DEFINIȚIE, CLASIFICARE

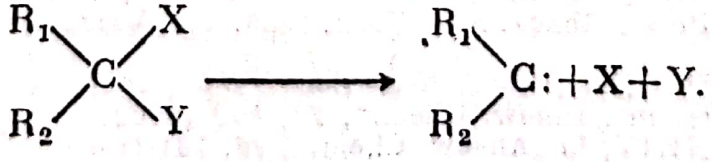
Se numește reacție de eliminare, reacția în care dintr-o moleculă X—A—Y sînt expulzate concomitent sau în trepte două grupe X și Y:

$$X—A—Y \longrightarrow A+X+Y. \qquad (1)$$

Expulzarea celor două grupe poate decurge printr-o reacție heterolitică, homolitică sau printr-un proces ciclic implicînd o reacție de patru centre. În capitolul de față vor fi prezentate numai reacțiile de eliminare heterolitică. Aceste reacții sînt însoțitoare frecvente ale reacțiilor de substituție nucleofilă și electrofilă. Nu este deci surprinzător că înțelegerea mersului reacțiilor de substituție a contribuit în mod hotărîtor la cunoașterea mecanismului reacțiilor de eliminare.

După poziția în moleculă a grupelor care se elimină, X și Y, se disting următoarele tipuri de eliminări:

Eliminări α (E_α). Grupele X și Y se află inițial legate la același atom. Dacă acesta este un atom de carbon produsul de reacție este o carbenă:



(2)

Eliminări β (E_β). Grupele care se elimină se află la doi atomi învecinați. Aceștia pot fi atomi de carbon, (3) și (4), un atom de carbon și un heteroatom (5), sau doi heteroatomi (6):

$$R_2C_\beta - C_\alpha R_2 \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + Y + X \qquad (3)$$
(Y, X)

$$RCY{=}CXR \longrightarrow RC{\equiv}CR + Y + X \qquad (4)$$

$$>C_\alpha - Z_\beta - Y \longrightarrow >C{=}Z + X + Y \qquad Z = O, S, NR \text{ etc.} \qquad (5)$$
(X)

$$R{-}NX{-}NYR \longrightarrow R{-}N{=}N{-}R + X + Y \qquad (6)$$

Reacțiile de eliminare (3) și (4) dau naștere la alchene, respectiv acetilene. Reacțiile implicînd un singur heteroatom (5) sînt întîlnite în formarea grupei carbonil și a derivaților funcționali ai acestei grupe. Cele mai multe reacții de eliminare de la doi heteroatomi vecini implică atomi de azot.

Eliminări γ, δ *etc.* (E_γ, E_δ etc.). Grupele X și Y care se elimină se află la atomi mai depărtați în moleculă, produșii de reacție rezultați fiind de obicei produși ciclici:

$$(>C)_n \begin{cases} C{-}X \\ C{-}Y \end{cases} \longrightarrow (>C)_n \begin{cases} C \\ | \\ C \end{cases} + X + Y. \qquad (7)$$

2. TIPURI DE MECANISME ÎN REACȚIILE DE ELIMINARE

Se cunosc numeroase monografii și articole de ansamblu dedicate diverselor aspecte ale mecanismului reacțiilor de eliminare[1-12]. În mare sînt recunoscute astăzi[13] trei tipuri de mecanisme.

[1] T. L. JACOBS, în „Organic Reactions", *5*,1 (1949).
[2] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, cap. VIII; Ed. a II-a, 1969, p. 649.
[3] C. K. INGOLD, în „Proc. Chem. Soc.", *1962*, 265.
[4] G. WITTIG, în „Angew. Chem.", *74*, 479 (1962).
[5] J. F. BUNNETT, în „Angew. Chem.", *74*, 731 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

a. *Mecanism prin ruperea asincronă a grupelor X şi Y şi formarea intermediară a unui carbanion* (mecanism carbanionic).

Conform acestui mecanism, iniţial are loc expulzarea unui proton într-o etapă lentă şi formarea unui carbanion (baza conjugată), reacţie care este de obicei bimoleculară:

$$B: + H-A-Y \rightleftharpoons BH^+ + [A-Y]^- . \qquad (7a)$$

Carbanionul format, $[A-Y]^-$, poate suferi, în funcţie de natura substratului şi condiţiile de lucru, două reacţii diferite. Una dintre acestea implică reacţia unimoleculară a carbanionului cu expulzarea grupei Y şi formarea produsului de eliminare. Acest proces este denumit „*eliminare unimoleculară din baza conjugată*“ (mecanism E1cB)

$$[A-Y]^- \xrightarrow{\text{rapid}} A + Y^- . \qquad (7b)$$

Mecanismul E1cB este principalul mecanism prin care au loc reacţiile de eliminare α[7] şi probabil eliminările γ. Intervine, de asemenea, şi în unele reacţii de eliminare β[11].

Cea de-a doua reacţie pe care o poate suferi carbanionul este o eliminare bimoleculară de hidracid cu formarea unui carbanion nesaturat. Acest mecanism, denumit „*eliminare bimoleculară din baza conjugată*“ (mecanism E2cB), este întîlnit la derivaţii care dau carbanioni avînd grupa Y greu ionizabilă, de ex. în cazul ω-clorstirenului[14]

$$C_6H_5-CH=CHCl \xrightarrow[-RH]{RLi} C_6H_5-CH=CClLi \xrightarrow[-RH,LiCl]{RLi} C_6H_5-C\equiv CLi. \qquad (8)$$

[6] D. V. BANTHORPE, *Elimination Reactions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963.
[7] W. KIRMSE, în „Angew. Chem.“, *77*, 1 (1965).
[8] F. BADEA, S. ROŞCA, I. G. DINULESCU, M. AVRAM şi C. D. NENITZESCU, în „Rev. Roumaine Chim.“, *10*, 1201 (1965).
[9] F. BADEA, în „Stud. cerc. chim.“, *14*, 501 (1966).
[10] W. HÜCKEL şi M. HANACK, în „Angew. Chem.“, *79*, 555 (1967).
[11] D. J. Mc LENNAN, în „Quart. Rev.“, *21*, 490 (1967).
[12] H. M. R. HOFFMANN, în „Tetrahedron Letters“, *1967*, 4393.
[13] H. M. R. HOFFMANN, în „Ann. Repts.“, *64B* 125 (1967).
[14] M. SCHLOSSER şi V. LADENBERGER, în „Chem. Ber.“, *100*, 3877, 3893, 3901 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Eliminările decurgînd prin mecanismul carbanionic sînt însoţite de reacţii de substituţie SE1 (vezi cap. VII).

b. *Mecanism prin ruperea asincronă a grupelor care se elimină şi formarea intermediară a unui ion de carbeniu* (mecanism unimolecular, E1).

Mecanismul unimolecular, E1, implică formarea unui ion de carbeniu în etapa determinantă de viteză, urmată de expulzarea rapidă a unei grupe pozitive din acesta:

$$X-A-Y \longrightarrow [X-A]^+ + Y^- \qquad (9a)$$

$$[X-A]^+ \longrightarrow A + X^+. \qquad (9b)$$

Depinzînd de natura lui Y^-, prima etapă a procesului poate fi unimoleculară sau bimoleculară. Dacă Y^- este un anion stabil, ionizarea este un proces unimolecular analog primei etape dintr-o substituţie nucleofilă unimoleculară (SN1). Din această cauză eliminările E1 sînt însoţite frecvent de reacţii de substituţie. Dacă Y^- este un anion instabil (de ex. ion de hidrură), formarea ionului de carbeniu necesită prezenţa unui acceptor pentru anionul Y^-, ionizarea fiind astfel bimoleculară. Un asemenea mecanism este întîlnit în reacţiile de cracare[15]:

$$R^+ + H-C_\alpha R_2-C_\beta R_2-R' \longrightarrow RH + \overset{+}{C}_\alpha R_2-C_\beta R_2-R' \qquad (10)$$

ion de carbeniu, acceptor de ion hidrură

$$\overset{+}{C}_\alpha R_2-C_\beta R_2-R' \xrightarrow{\text{rupere } \beta} CR_2=CR_2 + R'^+.$$

Eliminările care decurg prin ioni de carbeniu apar în special în eliminările β cu formare de olefine[10] sau în eliminările γ, în care ionul de carbeniu intermediar este un ion neclasic.

c. *Mecanism prin ruperea sincronă a grupelor*. Conform acestui mecanism ambele legături se rup în etapa determinantă de viteză:

$$X-A-Y \longrightarrow A + X^+ + Y^-. \qquad (11)$$

[15] Vezi de ex. L. SCHMERLING, în *Friedel-Crafts and Related Reactions*, G. A. OLAH, edit., Interscience Publishers, vol. II, New York, 1964, p. 1075.

Scanned with OKEN Scanner

Ruperea sincronă a legăturilor decurge, cel mai frecvent, printr-un proces bimolecular (eliminare bimoleculară E2), în care X^+ este cedat unui acceptor:

$$B: + X-A-Y \text{ —— } [B\ldots X\ldots A\ldots Y] \longrightarrow \overset{+}{B}X + A + Y^- . \qquad (12)$$

Acest tip de mecanism este întîlnit de obicei în medii bazice, X^+ fiind un proton.

Ruperea sincronă a legăturilor poate avea loc şi printr-un proces unimolecular, fără intervenţia unui acceptor pentru X^+. Asemenea cazuri sînt destul de rare. Un exemplu poate fi decarboxilarea acidului dibromhidrocinamic:

$$ArCHBr-CHBr-COO^- \longrightarrow Ar-CH=CH-Br + CO_2 + Br^- . \qquad (13)$$

Mecanismul bimolecular E2, rar în eliminările α, este însă principalul mecanism prin care rezultă alchenele (eliminări β). Datorită faptului că baza B: care intervine în procesul (12) poate avea afinitate nu numai pentru proton, ci şi pentru atomul de carbon, eliminările E2 sînt însoţite uneori de reacţii de substituţie SN2.

3. ELIMINAREA α (E_α)

3.1. PRODUŞI ŞI MECANISM

Prin eliminări α de grupe legate de carbon rezultă carbene. Reacţiile de formare a carbenelor sînt în general reacţii de eliminare carbanionică de tip E1cB:

$$\underset{1}{R_2CXY} \underset{k_{-1}}{\overset{(a)k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{2}{R_2\ddot{C}-X} \underset{k_{-2}}{\overset{(b)k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{3}{R_2C:} + X^- . \qquad (14a,b)$$

3 ↓ agent de captare → produşi

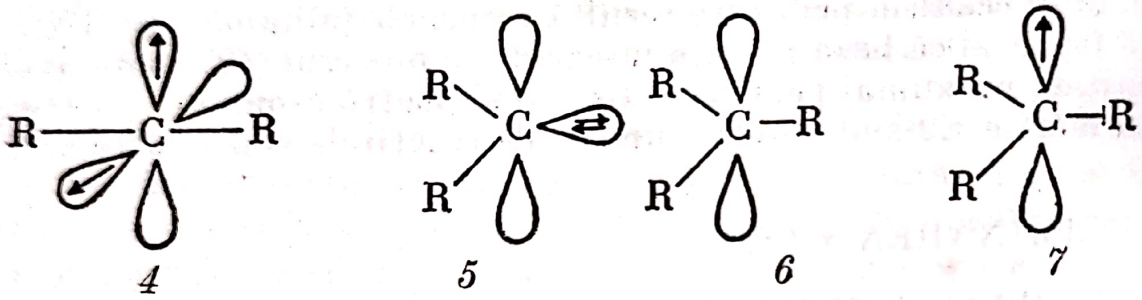
Carbenele nu sînt produşi stabili de reacţie. Structura şi reacţiile acestora, pentru care există o bogată literatură[16-18], nu vor

[16] W. KIRMSE, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1964.
[17] J. HINE, *Divalent Carbon*, Ronald Press. Comp., New York, 1964.
[18] E. CHINOPOROS, în „Chem. Rev.", *63*, 235 (1963).
[18a] D. SEYFERTH, în „Accounts Chem. Res.", *5*, 65 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

face obiectul acestui capitol decît în măsura în care problemele respective contribuie la înțelegerea mecanismului eliminării α.

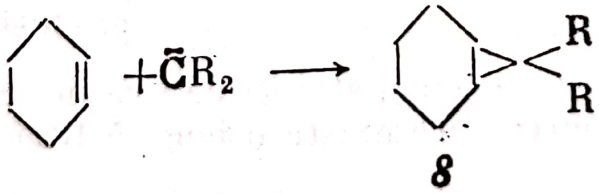
Carbenele pot avea structura *4* sau *5*. În structura *4*, hibridizarea atomului central este *sp* ca și în acetilenă. Cei doi orbitali *p*, perpendiculari unul pe altul, sînt ocupați fiecare cu cîte un electron avînd același spin. O asemenea structură diradicalică se numește *triplet*. În structura *5*, hibridizarea atomului de carbon este sp^2. În planul celor două legături se află orbitalul ocupat cu cei doi electroni cu spin opus. Perpendicular pe planul moleculei se găsește un orbital *p* vacant. Această structură se numește *singlet*. Carbenele, prin structura lor, sînt deci înrudite cu ionii de carbeniu, *6* și radicalii liberi, *7*.



4 *5* *6* *7*

În starea fundamentală substanțele organice se găsesc în stare singlet. Reacțiile chimice obișnuite, fiind procese termice, decurg fără schimbarea multiplicității sistemului. În consecință, carbenele rezultate prin reacții de eliminare sînt carbene singlet, *5*.

Apariția carbenelor în reacțiile chimice este dedusă prin reacții de captare a acestora. O reacție cu largă aplicație este captarea carbenelor cu ajutorul unei alchene, de ex. ciclohexena[19].



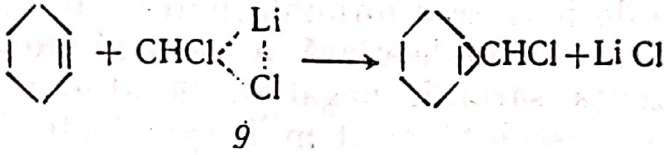
8 (15)

[19] W. von E. DOERING și A. K. HOFFMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 6162 (1954).

Este dovedit că în această reacţie carbena se comportă ca un reactant electrofil[20,21], reacţia (15) fiind similară adiţiilor electrofile la alchene (vezi cap. IX).

Compuşii organometalici α-halogenaţi pot să se adiţioneze direct la alchene formînd derivaţi ciclopropanici, reacţie în care aceştia prezintă reactivitate electrofilă. Un astfel de exemplu îl constituie iodura de metilzinc[22,23] sau derivaţii organolitici α-halogenaţi[24-30].

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{RLi} \underset{9}{LiCHCl_2} \qquad (16a)$$



(16b)

Datorită comportării lor, similară cu a carbenelor, compuşii organometalici α-halogenaţi se numesc *specii carbenoide*. Structura acestora, *9*, este imaginată ca rezultînd din interacţiunea carbenei (specie electrofilă şi nucleofilă în acelaşi timp) cu halogenura metalică.

În felul acesta reacţiile (16), deşi nu implică reacţii cu carbene libere, continuă să fie eliminări α în care ultima etapă, etapa expulzării anionului, este asistată de prezenţa unui acceptor pentru carbenă, alchena.

[20] P. S. SKELL şi A. Y. GARNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 5430 (1956).

[21] W. von E. DOERING şi W. A. HENDERSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 5274 (1958).

[22] H. E. SIMMONS şi R. D. SMITH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *40*, 5323 (1958).

[23] E. P. BLANCHARD şi H. E. SIMMONS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1337, 1347 (1964).

[24] W. T. MILLER şi D. M. WHALEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2089 (1964).

[25] G. L. CLOSS şi L. E. CLOSS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5991 (1959).

[26] G. L. CLOSS şi R. A. MOSS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 4042 (1964).

[27] G. KÖBRICH, H. TRAPP şi I. HORNKE, în „Tetrahedron Letters", *1964*, 1131.

[28] G. KÖBRICH, K. FLORY şi W. DRISCHEL, în „Angew. Chem.", *76*, 536 (1964).

[29] G. KÖBRICH şi H. TRAPP, în „Chem. Ber.", *99*, 670, 680 (1966).

[30] G. KÖBRICH, H. TRAPP şi K. FLORY şi W. DRISCHEL, în „Chem. Ber.", *99*, 689 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

Prima etapă în generarea unei carbene, formarea carbanionului, corespunde etapei inițiale dintr-o reacție de substituție electrofilă SE1. Viteza formării carbanionului și stabilitatea acestuia sînt determinate de factorii discutați în cap. VII.2. Etapa a doua, expulzarea grupei negative X^-, este analoagă ionizării unimoleculare dintr-o reacție de tip SN1:

$$R_2\ddot{\bar{C}}-X \rightleftharpoons R_2C: + X^- \qquad (14b)$$

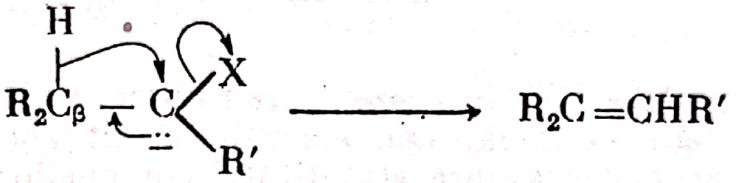
$$R_3C-X \rightleftharpoons R_3C^+ + X^-. \qquad (17)$$

Spre deosebire de ionizarea unimoleculară a unui compus neutru, (17), ionizarea unimoleculară a carbanionului (14b) este ușurată de prezența sarcinii negative la atomul C_α. Această etapă decurge în consecință mult mai ușor decît ionizarea din reacțiile SN1. Ea va fi influențată de aceiași factori care ușurează sau îngreuiază o ionizare unimoleculară simplă, (17). Astfel dacă grupele R nu au posibilitatea să stabilizeze carbena *5*, ionizarea (14b) poate decurge cu viteză atît de mică, încît reacțiile de captare a carbenei formate apar ca procese bimoleculare avînd loc între specia carbanionică *2* și agentul de captare.

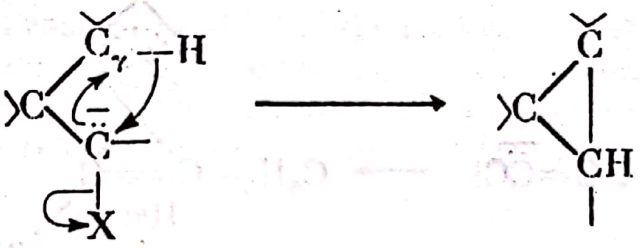
Într-o ionizare SN1 mediul de reacție contribuie la expulzarea anionului prin solvatarea acestuia *(pullmechanism)*. Din această cauză, reacțiile SN1 au loc cu ușurință în dizolvanți protici polari și numai în cazuri excepționale în alte tipuri de dizolvanți. Un dizolvant protic va ușura în consecință și reacția (14b) dintr-o eliminare α. Pe de altă parte, un mediu protic va mări și viteza de protonare a carbanionului, micșorînd în felul acesta concentrația speciei carbanionice *2*. În plus, în acești dizolvanți substratul R_2CXY poate suferi reacții de deplasare nucleofilă sau, dacă structura permite, de eliminare β. Intervenția acestor reacții face ca eliminările α să nu poată avea loc în medii polare protice decît în cazuri excepționale. Factorii care determină apariția eliminărilor α în aceste medii sînt legați de structura substratului (să nu permită eliminare β) și stabilitatea carbanionului rezultat, adică să aibă o existență suficient de lungă pentru a putea suferi reacția de expulzare a anionului. Reacțiile în medii protice sînt astfel mărginite la cîteva exemple, cum ar fi reacțiile haloformilor.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai multe reacţii de eliminare α decurg în medii aprotice nepolare (de obicei hidrocarburi). În aceste medii dizolvantul nu poate contribui însă la expulzarea anionului, rolul lui fiind preluat de agenţii de captare ai carbenei, precum şi de factorii structurali interni. Astfel, legăturile C—H din poziţiile β sau γ pot asista eliminarea α. Intervenţia acestor legături în cursul procesului de eliminare a grupei X^- duce fie la formarea unei alchene, fie la formarea unui derivat ciclopropanic:



$$\longrightarrow \quad R_2C{=}CHR' \qquad (18a)$$



(18b)

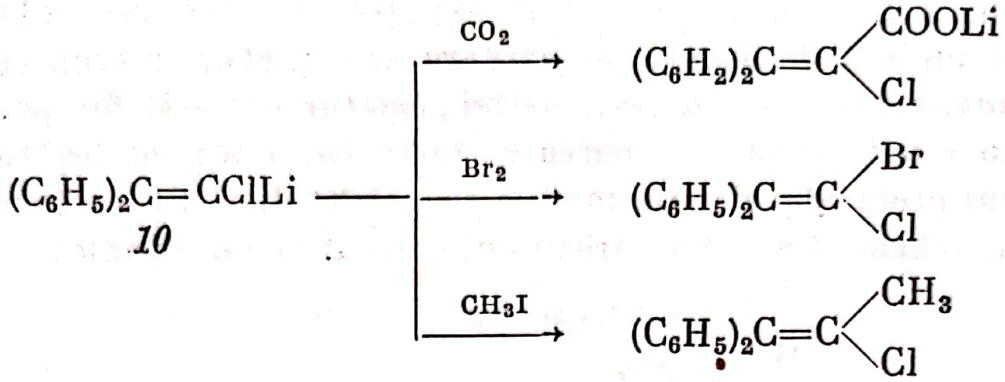
Motorul acestei asistenţe este formarea unor produşi de reacţie (alchenă sau ciclopropan) mai stabili decît carbenele. Acest proces îşi găseşte analogia în ionizările unimoleculare ale derivaţilor primari, în care rezultă direct un ion mai stabil, secundar sau terţiar.

Mult mai asemănătoare cu reacţiile asistate, întîlnite în ionizările unimoleculare, este participarea unui nucleu aromatic la ionizarea carbanionului *2*. Un asemenea proces este observat în reacţii de tipul transpoziţiilor Fritsch-Buttenberg-Wiechel[29,31,32]. Astfel Köbrich şi Trapp[29] au constatat că 1-clor-2,2-difenil-etenilli-

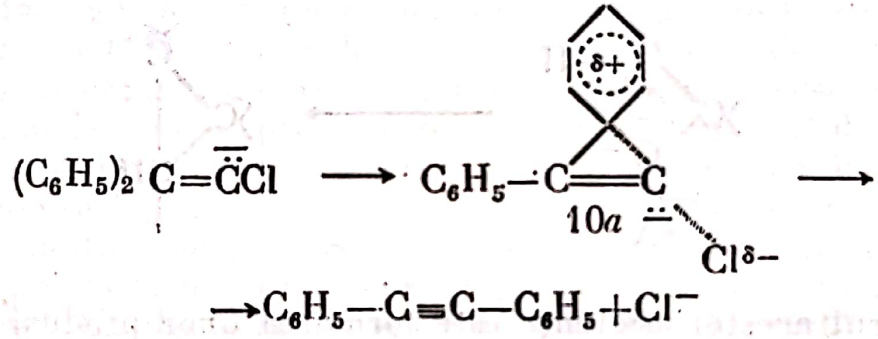
[31] G. KÖBRICH, în „Angew. Chem.", *77*, 75 (1965).
[32] G. KÖBRICH şi H. R. MERKLE, în „Angew. Chem.", *79*, 50 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

tiul, *10*, este stabil în tetrahidrofuran la −72°. Acest derivat dă toate reacţiile normale ale unui derivat organometalic:

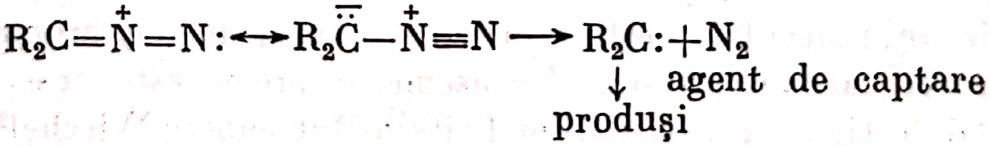


Încălzit peste −65°, în prezenţa sau absenţa ciclohexenei, nu dă decît difenilacetilenă. Din efectul substituenţilor introduşi în nucleul aromatic asupra stabilităţii compuşilor organolitici, *10*, se deduce că migrarea fenilului decurge printr-un intermediar, *10a*, similar ionilor de fenoniu:



Asistenţa internă a fenilului este astfel mult mai puternică decît asistenţa externă a ciclohexenei.

Formarea carbenelor din diazoderivaţi alifatici poate fi privită ca o reacţie de eliminare α în care intermediarii carbanionici corespund chiar diazoderivatului:



Între reactivitatea carbenelor rezultate prin eliminări α obişnuite şi descompunerea diazoalcanilor (19) există diferenţe[26,33].

[33] G. L. CLOSS şi J. J. COYLE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4270 (1965).

Faptul nu este surprinzător, deoarece şi între reactivitatea ionilor de carbeniu rezultaţi prin ionizare unimoleculară şi cei rezultaţi prin reacţia de desaminare (20) există o mare diferenţă:

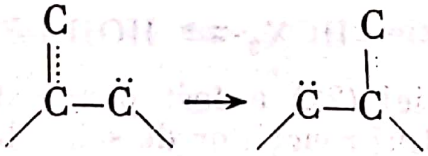
$$R_3CNH_2 \longrightarrow R_3C-\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow R_3C^+ + N_2 \longrightarrow \text{produşi.} \qquad (20)$$

Diferenţele de reactivitate se datoresc faptului că într-o ionizare obişnuită, speciile rezultate nu sînt perfect libere. În eliminările α în dizolvanţi nepolari (hidrocarburi), carbenele, neputînd fi stabilizate prin interacţiunile cu dizolvantul, rămîn strîns legate de perechea de ioni a sării rezultate ceea ce le micşorează reactivitatea. Acest fenomen nu apare decît în mică măsură la descompunerea diazoderivaţilor.

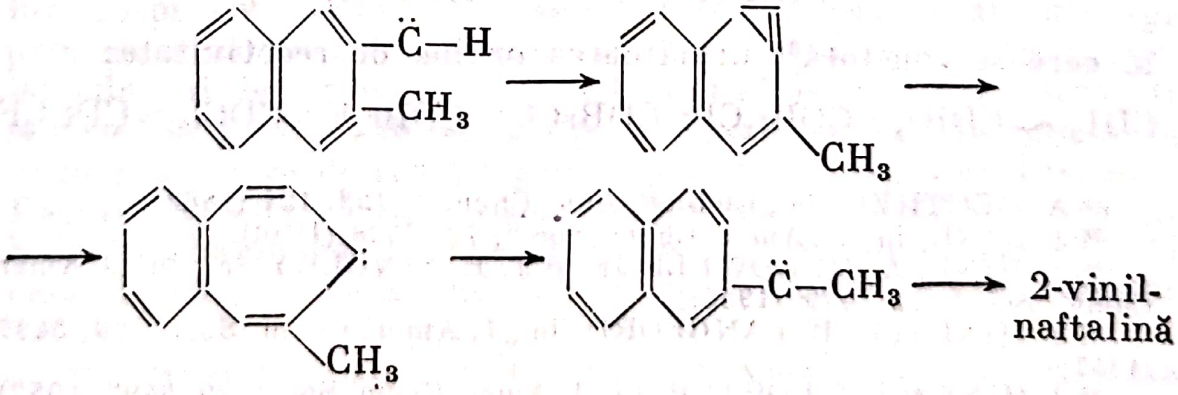
O metodă practică de generat carbene prin intermediul diazoderivaţilor porneşte de la derivaţi carbonilici, parcurgînd următoarele etape:

$$>C=O \longrightarrow >C=N-NH-SO_2Ar \xrightarrow{NaOH} >C=N=N \longrightarrow >C: + N_2$$

Aplicarea acestei reacţii la aldehidele aromatice a dus la descoperirea unei interesante reacţii de transpoziţie a carbenelor, *transpoziţia carben-carbenă*, în care legătura care migrează este o legătură dublă, tip de reacţie neîntîlnit în alte transpoziţii:



S-a putut demonstra că aceste transpoziţii implică o intercalare intramoleculară a carbenei[33a] (v. pag. 406).



[33a] T. MITSUHASHI şi W. M. JONES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94* 677 (1972).

Reacţia de mai sus indică totodată reversibilitatea reacţiei de intercalare.

3.2. ELIMINĂRI α-CARBANIONICE ÎN MEDII PROTICE

Apariţia diclorcarbenei în hidroliza bazică a cloroformului a fost bănuită încă din 1862[34] şi demonstrată mult mai tîrziu de Hine în lucrări, începînd din 1950[35],

$$CHCl_3 \xrightarrow[H_2O]{HO^-} CO + HCOO^- \qquad (21)$$

Hidroliza (21) ar putea fi imaginată ca decurgînd şi prin deplasări nucleofile succesive la atomul de carbon. S-a demonstrat însă că haloformii hidrolizează mult mai rapid decît dihalometanii şi tetrahalometanii[35,36,37], ceea ce nu este în acord cu ordinea de reactivitate într-o reacţie SN2 tipică, în care: $CH_3X > CH_2X_2 > CHX_3 > CX_4$ (vezi pag. 207). Această ordine de reactivitate este observată în reacţia halometanilor cu ionul tiofenoxid, un reactant nucleofil puternic, dar o bază slabă[38]. Rezultă de aici că ionul hidroxid nu produce o deplasare nucleofilă normală, ci funcţionează ca o bază. Prima etapă în reacţia de hidroliză a haloformilor este extragerea unui proton:

$$HO^- + HCX_3 \rightleftharpoons HOH + {}^-CH_3 \qquad (22)$$

Intervenţia reacţiei (22) a fost demonstrată pe diferite căi. Interesant este studiul reacţiilor de schimb izotopic a diferiţilor haloformi,

$$CDXYZ + HO^- \xrightarrow{H_2O} CHXYZ,$$

în care se constată[39] următoarea ordine de reactivitate:

$$CDI_3 \sim CDBr_3 > CDBr_2Cl > CDBrCl_2 > CDBr_2F > CDCl_3 > CDCl_2F.$$

[34] A. GEUTHER, în „Liebigs. Ann. Chem.", *123*, 121 (1862).
[35] J. HINE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 2438 (1950).
[36] J. HINE, A. M. DOWELL Jr. şi J. E. SINGLEY Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 479 (1956).
[37] J. HINE şi P. B. LANGFORD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 5497, (1957).
[38] J. HINE şi J. J. PORTER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 5493 (1957).
[39] J. HINE, N. W. BURSKE, M. HINE şi P. B. LANGFORD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 1406 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

Această ordine de reactivitate corespunde stabilității carbanionilor rezultați, atomii de halogen mai grei putînd acomoda sarcina negativă de la atomul de carbon prin utilizarea orbitalilor *d*. Atomul de fluor, neavînd această posibilitate, conferă cea mai mică stabilitate. Mai interesantă este compararea vitezelor de schimb izotopic (k_{sch}) cu vitezele de hidroliză (k_{hidr}). Raportul k_{sch}/k_{hidr} variază între 10 și 10^3, demonstrînd că etapa lentă în hidroliză urmează după formarea intermediarului carbanionic. Se pot imagina două mecanisme, (*A*) și (*B*), pentru etapa lentă. În mecanismul (*A*), ionul hidroxid produce o deplasare nucleofilă directă la intermediarul carbanionic:

$$(A) \qquad HO^- + \ddot{C}Cl_2 - Cl \xrightarrow{\text{lent}} HO - \ddot{C}Cl_2 + Cl^-$$

$$HO - \ddot{C}Cl_2 \xrightarrow[H_2O,\ \text{rapid}]{HO^-} CO + HCOO^-.$$

În celălalt mecanism (*B*) intervine formarea intermediară a dihalocarbenei care reacționează apoi rapid cu ionul hidroxid:

$$(B) \qquad CCl_3^- \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} :CCl_2 + Cl^-; \qquad :CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{HO^-} CO + HCOO^-$$

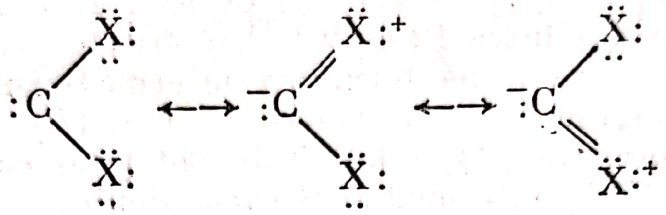
Hine și col. au observat că adaosul de săruri de tipul $NaNO_3$, $NaClO_4$, NaF nu are un efect apreciabil asupra vitezelor de hidroliză a haloformilor[35,40,41]. În schimb, adaosul de NaCl, NaBr sau NaI micșorează vitezele de hidroliză, efectul produs depinzînd de concentrația acestora. Mai mult, în hidroliza cloroformului, adaosul de NaBr sau NaI duce la izolarea bromdiclormetanului, respectiv dicloriodmetanului. Dacă reacția ar decurge prin mecanismul (*A*) efectele saline ar trebui să fie neglijabile, iar adaosul de ion comun nu ar trebui să influențeze viteza de reacție. În schimb, în mecanismul (*B*) adaosul de ion comun va influența viteza de reacție prin deplasarea poziției echilibrului. Rezultă de aici că mecanismul (*B*) corespunde etapei lente în hidroliza haloformilor. Prin analogie cu reacțiile de tip SN1, la care efectul de lege a masei nu se observă decît în cazul ionilor

[40] J. HINE și A. M. DOWELL Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 2688 (1954).

[41] J. HINE, R. BUTTERWORTH și P. B. LANGFORD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 819 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

de carbeniu stabili, putem deduce că și halocarbenele sînt specii stabile care pot discerne între reactanți nucleofili de tării diferite. Stabilitatea dihalocarbenelor poate fi explicată prin posibilitatea întrepătrunderii orbitalilor *p* ai halogenilor cu orbitalul *p* vacant de la atomul de carbon:

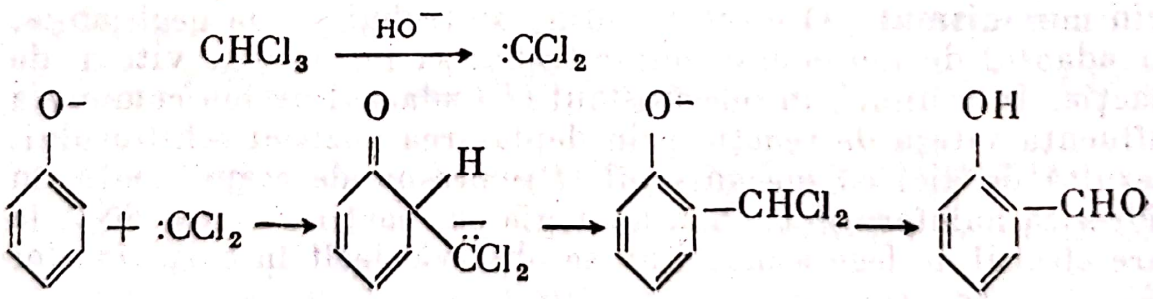


Este de așteptat ca atomul de fluor să stabilizeze cel mai bine carbena, dat fiind efectul său de conjugare foarte puternic. Această concluzie este confirmată de valoarea mică a raportului k_{sch}/k_{hidr} observată în cazul monofluorhalogenometanilor, care indică creșterea vitezei etapei de formare a carbenei. Mai mult, în cazul difluorhalometanilor, reacția de schimb izotopic nu mai însoțește reacția de hidroliză, iar creșterea vitezei este mai mare decît cea așteptată din comparația cu ceilalți haloformi[37]. Probabil că în acest caz, datorită pe de o parte instabilității carbanionului difluorurat iar pe de altă parte stabilității difluorcarbenei, mecanismul E1cB trece într-un mecanism E2. Starea de tranziție *11* a acestui mecanism implică ruperea sincronă a legăturilor:

$$\overset{\delta-}{\mathrm{HO}}\ldots\mathrm{H}\ldots\mathrm{CF_2}\ldots\overset{\delta-}{\mathrm{X}}$$

11

O aplicație a hidrolizei haloformilor în medii protice bazice este reacția Reimer-Tiemann[42,43]:



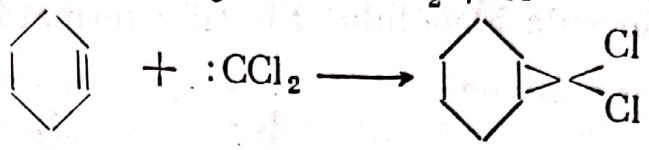
[42] H. WYNBERG, în „Chem. Revs.", *60*, 169 (1960).
[43] J. HINE și J. M. van der VEEN, în „J. Org. Chem.", *26*, 1406 (1961).

3.3. ELIMINĂRI α-CARBANIONICE ÎN MEDII APROTICE

Doering și Hoffmann[19] au observat că tratarea cloroformului sau bromoformului cu *t*-butoxid de potasiu uscat în prezență de ciclohexenă în exces (cca 10 moli) dă naștere la 7,7-dicloronorcaran cu randamente bune:

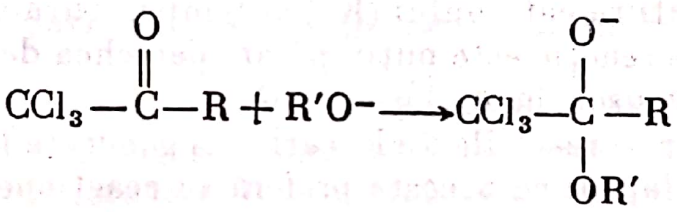
$$(CH_3)_3C{-}O^- + CHCl_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3C{-}OH + \overline{\ddot{C}}Cl_3 \qquad (a)$$

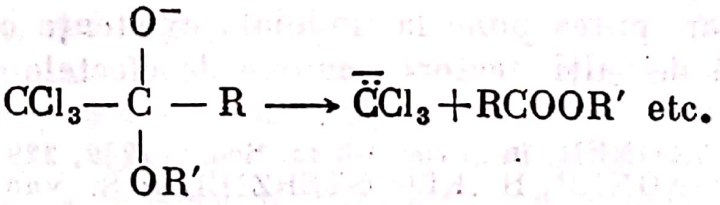
$$:\overline{C}Cl_3 \longrightarrow :CCl_2 + Cl^- \qquad (b)$$



(c)

Această metodă practică în obținerea de derivați ciclopropanici[16,17,18] prezintă o serie de variante. Astfel, în locul cloroformului, se pot utiliza triclorcetone geminale[44,45] sau ester tricloracetic[46], baza folosită fiind fie *t*-butoxidul de potasiu, ca în metoda originală, fie chiar metoxidul de sodiu[47];





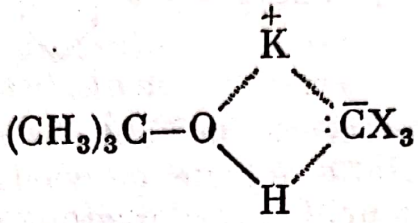
Bazicitatea mediului în metodele de generare a carbenelor în medii nepolare este foarte diferită, mergînd de la medii practic neutre, ca de exemplu la descompunerea termică a tricloracetatu-

[44] P. K. KADABA și J. O. EDWARDS, în „J. Org. Chem.", *25*, 1431 (1960).
[45] F. W. GRANT și W. B. CASSIE, în „J. Org. Chem.", *25*, 1433 (1960).
[46] W. E. PARHAM și F. C. LOEW, în „J. Org. Chem.", *23*, 1705 (1958).
[47] W. E. PARHAM și E. E. SCHWEIZER, în „J. Org. Chem.", *24*, 1733 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

lui de sodiu[48,49] sau triclormetilfenilmercurului[50,51], pînă la bazicităţi puternice prin utilizarea compuşilor organometalici[52].

Măsurători cantitative[20,21,22,53,54] cinetice sau pseudocinetice, pentru formarea carbenelor în medii aprotice sînt puţine. Aceste măsurători indică prezenţa unui electrofil, care ar putea fi carbena sau o specie carbenoidă în acord cu un mecanism E1cB de tip (14) respectiv (16). Mediul aprotic favorizează extragerea protonului în echilibrele (14a) şi (16a), iar anionul rezultat va apare în aceste condiţii sub formă de perechi de ioni, *12*, solvatate de molecula alcoolului *t*-butilic formată concomitent.



12

Dat fiind natura cationului (K^+) şi temperatura de lucru (0°C), deşi mediul de reacţie este puţin polar, perechea de ioni *12* poate decade relativ uşor în diclorcarbenă.

Surprinzător în reacţiile diclorcarbenei generate în mediu aprotic bazic este faptul că aceasta preferă să reacţioneze cu alchena şi nu cu componenta bazică, aflată în exces[24]. Această selectivitate, care ar putea pune la îndoială existenţa carbenei, este determinată de alţi factori, anume de efectele de solvatare.

[48] W. M. WAGNER, în „Proc. Chem. Soc.", *1959*, 229.
[49] W. M. WAGNER, H. KLOOSTERZIEL şi S. van der VEN, în „Rec. Trav. Chim.", *80*, 740 (1961).
[50] O. A. REUTOV şi A. N. LITSOVA, în „Izv. Akad. Nauk SSSR. Otdel Khim. Nauk", *1960*, 1716.
[51] D. SEYFERTH, J. M. BURLITCH, R. J. MINASZ, J. Y. P. MUI, H. D. SIMMONS Jr., A. J. H. TREIBER şi S. R. DOWD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4259 (1965).
[52] W. T. MILLER şi C. S. Y. KIM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5008 (1959).
[53] D. SEYFERTH, J. Y. P. MUI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4672 (1966).
[54] D. SEYFERTH şi J. M. BURLITCH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2731 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

Dovada că reacţia cu baza poate avea loc în absenţa alchenei[55], precum şi faptul că excesul de alchenă nu este necesar dacă dizolvantul este izopentanul, dar este absolut necesar[49] dacă este dimetileterul etilendiglicolului *(diglyme* = diglim) sprijină această interpretare. În medii ca izopentanul, baza se găseşte sub formă de agregate ionice superioare, puţin reactive în comparaţie cu ciclohexena, şi prin aceasta, alchena, chiar în concentraţii mici, cîştigă competiţia în această reacţie. În diglim, speciile ionice fiind mai bine solvatate, are loc reacţia carbenei chiar cu baze slabe[56,57]; excesul de alchenă este astfel necesar în competiţia cu acestea.

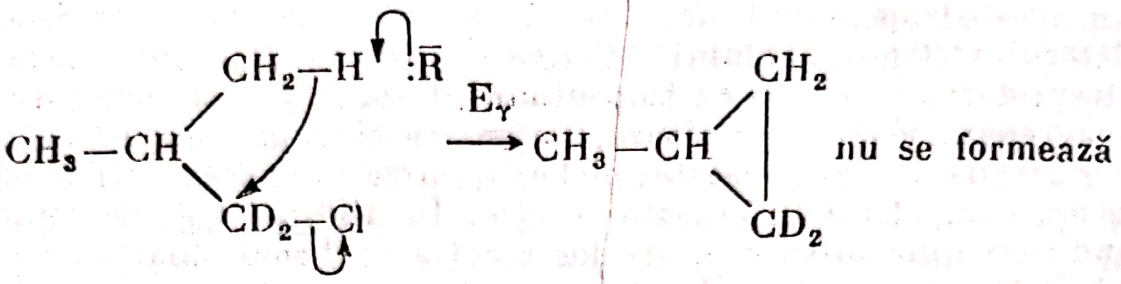
Scăderea numărului atomilor de halogen din moleculă provoacă o scădere a aciditătii hidrogenului vecin (bazicitate cinetică) şi totodată o scădere a stabilităţii carbanionului rezultat (bazicitate termodinamică). În consecinţă, pentru generarea carbenelor respective este necesară utilizarea unor baze mai puternice, de tipul alchil- sau fenillitiului, -sodiului sau -potasiului. Closs şi Closs[26,58] au obţinut clorciclopropani prin acţiunea butillitiului asupra clorurii de metilen în prezenţă de olefine, iar Köbrich şi col.[28,30] au izolat intermediarul acestei reacţii, diclormetillitiul, care este stabil în tetrahidrofuran între —110° şi —65°.

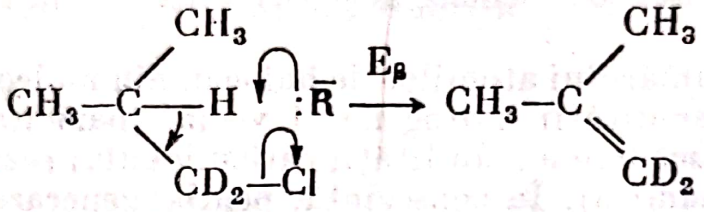
Reacţiile de eliminare din monohalogenoalcani necesită baze şi mai puternice. Dacă monohalogenoalcanul conţine legături C_β—H sau C_γ—H, etapa a doua a eliminării poate fi asistată de aceste legături (18), formîndu-se fie alchene, fie derivaţi ciclopropanici[59]. Aceşti derivaţi pot rezulta însă şi prin alte tipuri de eliminări, şi anume alchena prin eliminare β, iar ciclopropanul prin eliminare γ. Marcînd izotopic atomii de hidrogen din clorura de *izo*-butil, Kirmse şi Doering[60] au putut stabili că în eliminarea cu izobutilsodiu derivatul ciclopropanic rezultă

[55] P. S. SKELL şi I. STARER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 4117 (1959).
[56] V. IOAN, F. BADEA, E. CIORĂNESCU şi C. D. NENIŢESCU, în „Angew. Chem." *72*, 416 (1960).
[57] W. M. WAGNER, H. KLOOSTERZIEL şi A. F. BICKEL, în „Rec. Trav. Chim.", *81*, 925, 933 (1962).
[58] G. L. CLOSS şi L. E. CLOSS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 5723 (1960).
[59] F. C. WHITMORE şi H. D. ZOOK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *64*, 1783 (1942).
[60] W. KIRMSE şi W. von E. DOERING în „Tetrahedron", *11*, 266 (1960).

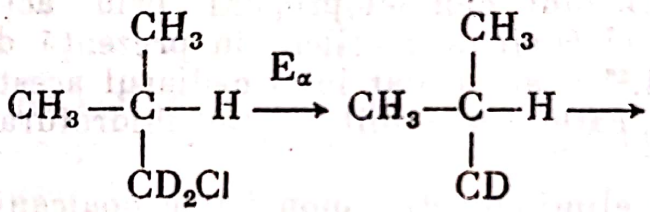
Scanned with OKEN Scanner

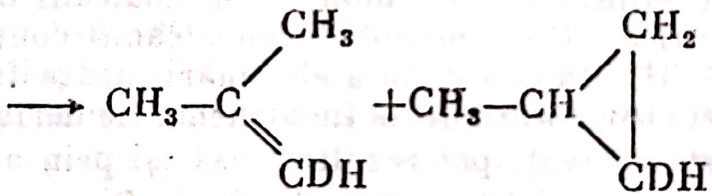
numai prin eliminare α, iar alchena prin eliminare β (33%) alături de eliminare α (67%).





11,6%

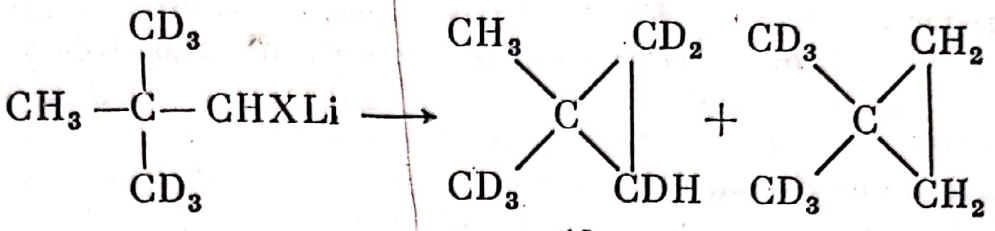




23,4% 65%

Dacă în loc de alchilsodiu se folosește alchillitiu nu se mai formează derivat ciclopropanic iar izobutena formată rezultă numai prin eliminare β. Această diferență se datorește caracterului covalent pronunțat al compușilor organolitici care deplasează mecanismul spre eliminare β, E2. Kirmse și Doering au arătat, de asemenea, că proporția de ciclopropan depinde de gradul de substituție în β. Clorura de propil dă numai 4% ciclopropan în produșii de eliminare, în timp ce clorura de neopentil dă derivat ciclopropanic (1,1-dimetilciclopropan) în proporție de peste 95%. Această creștere se datorește desigur lipsei atomilor de

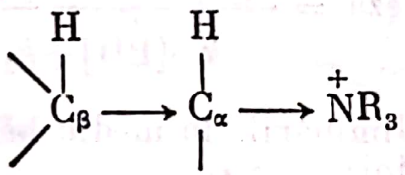
hidrogen din β. S-a reuşit să se obţină derivaţi organolitici deuteraţi ai halogenurilor de neopentil[61] şi să se studieze transformarea acestora în 1,1-dimetilciclopropanii corespunzători:



13a *13b*

Se constată că proporţia între derivaţii *13a* şi *13b* (deci efectul izotopic) depinde de natura halogenului. Cu alte cuvinte, în ruperea legăturii C—X intervine asistenţa legăturii C_γ—H.

Faptul că în eliminarea α stabilitatea carbanionului intermediar joacă un rol important este demonstrat de eliminările α din sărurile cuaternare de amoniu. Polul pozitiv al atomului de azot ar trebui să activeze într-o măsură foarte mare legătura C_α—H şi într-o măsură mult mai mică legătura C_β—H (efectul inductiv scade cu lungimea catenei). Cu toate acestea, sărurile



cuaternare de amoniu dau de preferinţă numai eliminări β. Eliminările α nu au loc decît în medii perfect aprotice cu baze foarte puternice şi de preferinţă la derivaţi care nu pot suferi eliminări β[62,63]. Aceasta se explică prin faptul că atomul de azot cuaternar nu poate stabiliza o sarcină negativă.

4. ELIMINĂRI β (E_β)

Eliminările β duc la formare de alchene sau alchine, care sînt produşi de reacţie stabili, uşor de identificat şi izolat. Reacţiile decurg uşor, în cele mai variate condiţii de lucru. Este deci nor-

[61] M. J. GOLDSTEIN şi W. R. DOLBIER Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2293 (1965).
[62] G. WITTIG şi R. POLSTER, în „Liebigs Ann. Chem.", *599*, 1 (1956).
[63] W. FRANZEN şi G. WITTIG, în „Angew. Chem.", *72*, 417 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

mal ca eliminările β să fie mai bine cunoscute decît eliminările α.

Eliminările β pot decurge după cele trei tipuri principale de mecanism: E1cB, E1 și E2. Dintre acestea, eliminarea bimoleculară E2 este cea mai frecventă și importantă din punct de vedere practic.

4.1. ELIMINAREA E1cB

O eliminare β decurgînd prin mecanism E1cB poate fi reprezentată prin ecuațiile:

$$B: + H{-}C_\beta R_2{-}C_\alpha R_2{-}X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{+}{B}H + \ddot{\bar{C}}_\beta R_2{-}C_\alpha R_2{-}X \qquad (23a)$$

$$\ddot{\bar{C}}_\beta R_2{-}C_\alpha R_2{-}X \xrightarrow{k_2} CR_2{=}CR_2 + X^- . \qquad (23b)$$

Admițînd staționaritatea concentrației intermediarului carbanionic, viteza de reacție este dată de relația:

$$\text{viteză} = \frac{k_1 k_2\,[\text{substrat}]\,[B:]}{k_{-1}[\overset{+}{B}H] + k_2}. \qquad (24a)$$

De obicei, pentru eliminările în mediu bazic se găsesc ecuații de viteză de ordinul doi:

$$\text{viteză} = k'\,[\text{substrat}]\,[B:]. \qquad (24b)$$

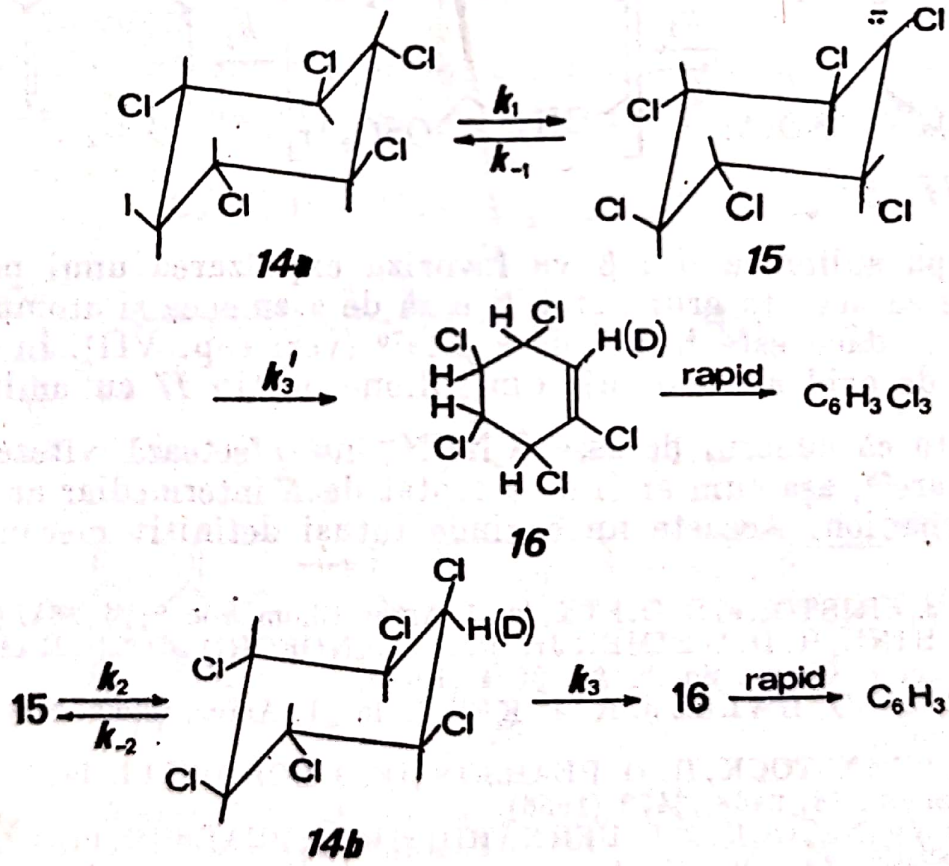
Ecuația poate apare de ordinul doi în două cazuri distincte: i) formarea alchenei din carbanion decurge cu o viteză mult mai mare decît protonarea carbanionului ($k_2 \gg k_{-1}\,[\overset{+}{B}H]$); ii) viteza expulzării anionului X^- este mai mică decît viteza protonării carbanionului ($k_{-1}\,[\overset{+}{B}H] \gg k_2$), iar concentrația speciei $\overset{+}{B}H$ este constantă pe parcursul reacției. În primul caz, constanta de viteză observată va fi practic egală cu constanta de viteză a extragerii protonului din β ($k' = k_1$). Procesul (23a) va fi ireversibil și deci eliminările nu vor fi însoțite de reacții de schimb izotopic în caz că mediul de reacție ar permite aceste reacții. Intervenția unui asemenea caz este greu de distins de un mecanism de eliminare direct, E2. În cel de-al doilea caz, eliminarea va fi precedată de echilibrul (23a) și astfel poate fi însoțită de

Scanned with OKEN Scanner

reacţii de schimb izotopic, dacă eliminările se execută în dizolvanţi deuteraţi.

Mecanismul carbanionic al eliminării este, în general, greu de deosebit de eliminarea bimoleculară E2 prin faptul că aceasta poate fi favorizată de unii din factorii structurali care influenţează şi eliminarea carbanionică[11]. Factorii structurali necesari mecanismului carbanionic sînt: grupe atrăgătoare de electroni în β, care să mărească aciditatea legăturii C_β—H; grupe în β capabile să stabilizeze sarcina negativă de la atomul de carbon carbanionic şi, în fine, o legătură C—X care să nu ionizeze prea uşor, astfel încît legătura C—X să nu înceapă să se rupă înainte ca protonul din β să fie transferat bazei.

Un exemplu discutabil de eliminare E1cB este eliminarea de hidracid din izomerul β al hexaclorciclohexanului, *14a*[64]. S-a admis că acest izomer, avînd toţi atomii de clor în poziţie ecuatorială, nu poate suferi eliminare directă, E2 şi de aceea elimina-

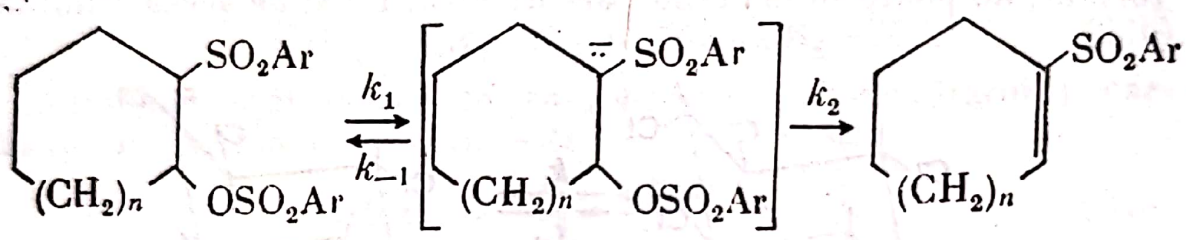


[64] S. J. CRISTOL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 338 (1947).

rea trebuie să decurgă printr-un carbanion. Carbanionul *15* ar putea suferi atît reacții de eliminare cît și izomerizare la izomerul δ (*14b*), mai reactiv[65], capabil să sufere eliminare E2 *trans* cu formarea aceleiași alchene, *16*.

Efectuarea eliminării cu etoxid de sodiu în alcool deuterat a arătat însă că hexaclorciclohexanul recuperat după 50% conversie a încorporat numai foarte puțin deuteriu în moleculă[66]. De asemenea, în produșii de eliminare (triclorbenzeni) nu se găsesc decît cantități neglijabile de deuteriu. Aceste fapte arată în primul rînd că izomerul δ nu se formează și că, dacă mecanismul ar fi E1cB, formarea carbanionului ar trebui să fie ireversibilă. Rezultatele sînt însă în acord și cu posibilitatea unei eliminări directe, E2.

O situație ambiguă este întîlnită și în reacțiile de eliminare a sulfonelor de tip *17*[67,68,69].



17

Grupa sulfonică din β va favoriza expulzarea unui proton. Se știe că această grupă stabilizează de asemenea și atomul carbanionic dacă este legată de acesta[70] (vezi cap. VII). În eliminările de acid arensulfonic din sulfone de tip *17* cu amine se constată că adaosul de sare $R_3\overset{+}{N}HX^-$ nu afectează vitezele de eliminare[68], așa cum ar fi de așteptat dacă intermediar ar apare un carbanion. Aceasta nu exclude totuși definitiv mecanismul

[65] S. J. CRISTOL și D. D. FIX, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 2647 (1953).
[66] J. HINE, R. D. WEIMER Jr., P. B. LANGFORD și O. B. RAMSAY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 3894 (1963).
[67] F. G. BORDWELL și R. J. KERN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 1141 (1955).
[68] J. WEINSTOCK, R. G. PEARSON și F. G. BORDWELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 3468, 3473 (1956).
[69] J. WEINSTOCK, J. L. BERNARDI și R. G. PEARSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 4961 (1958).
[70] D. J. CRAM, D. A. SCOTT și W. D. NIELSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3696 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

E1cB, rezultatul putînd corespunde la fel de bine unui mecanism carbanionic în care viteza protonării ar fi mult mai mică decît a eliminării ($k_2 \gg k_{-1}[\overset{+}{B}H]$). Observaţiile sînt însă în acord şi cu existenţa unui mecanism de eliminare directă, E2. Mecanismul carbanionic poate fi posibil la izomerii *17-trans*. Într-adevăr, s-a putut calcula[71] că pentru aceştia viteza schimbului izotopic este ceva mai mare decît viteza eliminării, ceea ce ar indica posibilitatea apariţiei unui carbanion ca intermediar în eliminare. Izomerii *cis* suferă însă cert eliminare directă (E2). La aceştia, grupele care se elimină (protonul şi grupa arensulfonică) pot fi aşezate într-o conformaţie favorabilă eliminării directe (eliminare *trans*, vezi secţiunea 4.3.3). Sulfonele *17*, deşi conţin în β grupe care să acidifieze protonul şi să stabilizeze carbanionul, sînt totuşi substraturi defavorabile eliminării E1cB, prin faptul că grupa de arensulfonat este o grupă uşor deplasabilă.

Exemple certe de eliminare E1cB sînt eliminările în mediu bazic din difosfina *18*[72] şi din derivatul fluorenic *19*[74].

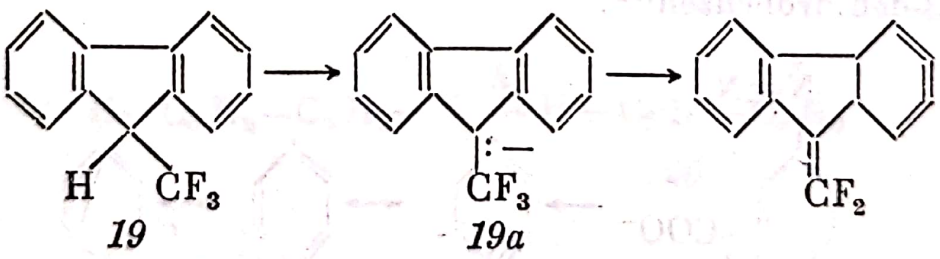
$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CH_2-CH_2-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3 \longrightarrow$$

18

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\overset{-}{\ddot{C}}H-CH_2-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3 \longrightarrow$$

18a

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CH=CH_2$$

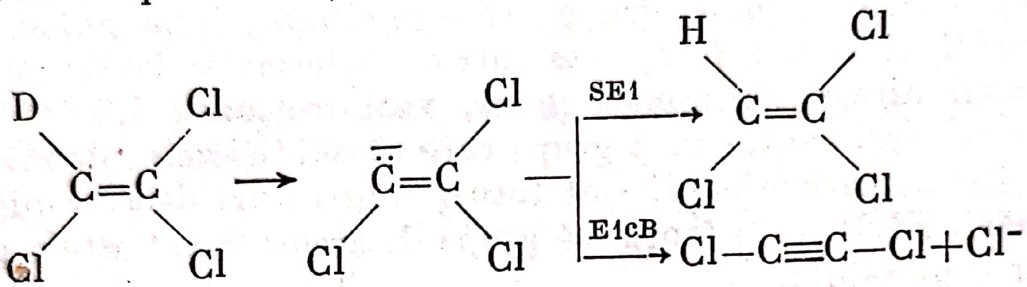


19 *19a*

[71] J. HINE şi O. B. RAMSAY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 973 (1962).
[72] W. STILZ, Dizertaţie, Tübingen, 1955, citat după SCHÖLLKOPF[73].
[73] U. SCHÖLLKOPF, în „Angew. Chem.", *71*, 260 (1959).
[74] A. STREITWIESER, Jr., A. P. MARCHAND şi A. H. PUDJAATMAKA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 693 (1967).

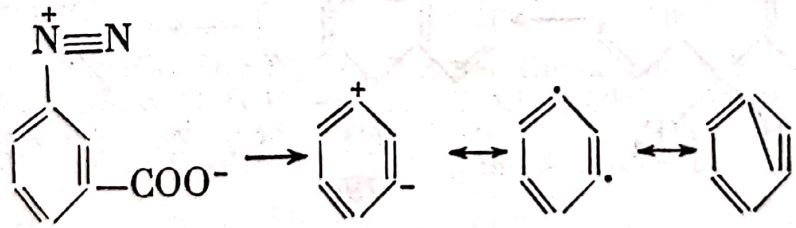
În aceste două exemple grupele din $\beta,(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-$, respectiv $-CF_3$, acidifiază puternic protonul. Carbanionii respectivi sînt stabili, în primul caz rezultînd o ilidă *18a*[73] iar în cel de al doilea caz, un anion de tip ciclopentadienilic, *19a*. În acelaşi timp atomul de fluor şi grupa fosfinică sînt grupe greu deplasabile.

Eliminările ducînd la acetilene[31] decurg cu uşurinţă prin mecanism E1cB. Astfel schimbul izotopic la tricloretilenă are loc mult mai rapid decît reacţia de eliminare[75].



Intervenţia acestui mecanism este favorizată pe de o parte de natura legăturii C—Cl vinilică (o legătură care se rupe greu), iar pe de altă parte de stabilitatea relativ mare a carbanionilor vinilici.

Din aceeaşi categorie de reacţii, eliminări E1cB din compuşi nesaturaţi, fac parte şi multe reacţii de generare a benzinului (v. pag. 312). Legat de aceasta, este interesant de menţionat faptul că descompunerea anionului acidului benzendiazo-3-carboxilic, similară descompunerii izomerului *orto* corespunzător, poate duce la 1,3-dehidrobenzen[75a]:



[75] T. J. HOUSER, R. B. BERNSTEIN, R. G. MEIKKA şi J. C. ANGUS, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *77*, 6201 (1955).

[75a] B. A. HESS, Jr. şi L. J. SCHAAD, în „Tetrahedron Letters“, *1971*, 17.

Eliminările β, decurgînd prin mecanism E1cB, ar putea fi însoţite pe lîngă reacţiile de tip SE1 (de ex. schimb izotopic) şi de reacţii de eliminare α. Pentru ca această reacţie să nu aibă loc, grupa acidifiantă din β trebuie să fie o grupă uşor deplasabilă în comparaţie cu grupa din α. Astfel, acidul 3,3,3-triclor--2,2-difluorpropionic[76] dă la decarboxilare numai 1,1-diclor--2,2-difluoretilenă; legătura C—Cl se rupe mult mai uşor decît legătura C—F, rezultînd astfel numai produs de eliminare β:

$$CCl_3—CF_2—COO^- \longrightarrow CCl_3—\ddot{C}F_2 \longrightarrow CCl_2=CF_2.$$

În concluzie, eliminările β E1cB ducînd la olefine nu sînt reacţii foarte frecvente. Cazurile cunoscute sînt în general discutabile. Eliminarea pare a fi favorizată de grupe în β care stabilizează carbanionul şi uşurează expulzarea protonului precum şi de grupe greu deplasabile atît în α cît şi în β. Imposibilitatea adoptării unei conformaţii necesare eliminării E2 poate constitui de asemenea un factor important în adoptarea mecanismului E1cB.

4.2. ELIMINAREA E1

Reacţiile de eliminare E1 au aceeaşi etapă determinantă de viteză ca şi reacţiile de substituţie SN1. Cele două reacţii survin de obicei concomitent:

$$H—C_\beta R_2—C_\alpha R_2—X \xrightarrow{k_1} H—C_\beta R_2—\overset{+}{C}_\alpha R_2$$

20

$$\longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{E1} CR_2=CR_2+H^+ & (25a) \\ \xrightarrow[SH]{SN1} CHR_2—CR_2—S+H^+ & (25b) \end{cases}$$

[76] G. van DYKE TIERS, în „J. Amer. Chem. Soc.", 77, 6704 (1955).

Formarea ionului de carbeniu, *20*, fiind etapa determinantă de viteză, urmează că viteza globală de reacție (E1+SN1) nu va depinde de concentrația bazei ci numai de concentrația substratului. Acest fapt a fost confirmat experimental[77,78], găsindu-se:

$$\text{viteză} = k_1\,[\mathrm{RX}], \qquad (26)$$

$$\text{în care } k_1 = k_{\mathrm{E1}} + k_{\mathrm{SN1}}.$$

De asemenea, observația că viteza de racemizare a α-clorfeniletanului optic activ în SO_2 lichid sau HCOOH este egală cu viteza reacției de eliminare demonstrează că amîndouă procesele au un intermediar comun[79].

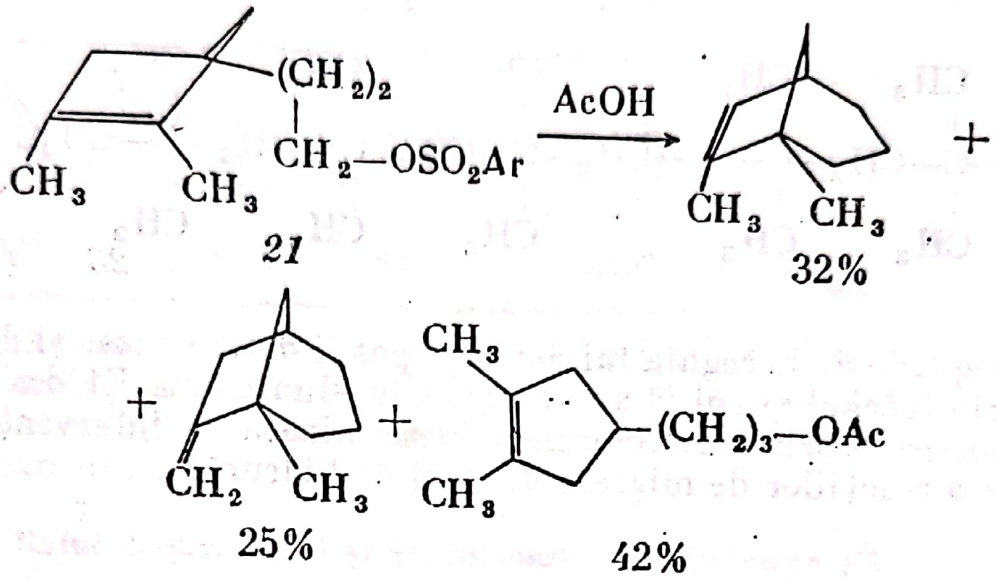
4.2.1. Structura radicalului organic. Efecte de orientare

Structura radicalului organic influențează o reacție E1 în același mod în care influențează o reacție SN1. Acest subiect fiind dezvoltat în capitolele precedente, asupra lui nu vom mai reveni. Un singur fapt este necesar să fie menționat. Ionizările unimoleculare pot duce la ioni de carboniu neclasici. S-a crezut un timp că apariția reacțiilor de eliminare în cursul unei solvolize unimoleculare poate constitui un criteriu de excludere a ionilor neclasici[80]. Se cunosc astăzi nenumărate exemple în care ionii de carboniu formați sînt cu siguranță neclasici, deși produșii principali de reacție sînt produși de eliminare. Astfel Bartlett și col.[81] au observat că în acetoliza *p*-nitrobenzensulfonatului *21*, alături de produsul normal de acetoliză, rezultă și două alchene avînd scheletul transpus. Formarea celor două alchene nu se poate explica

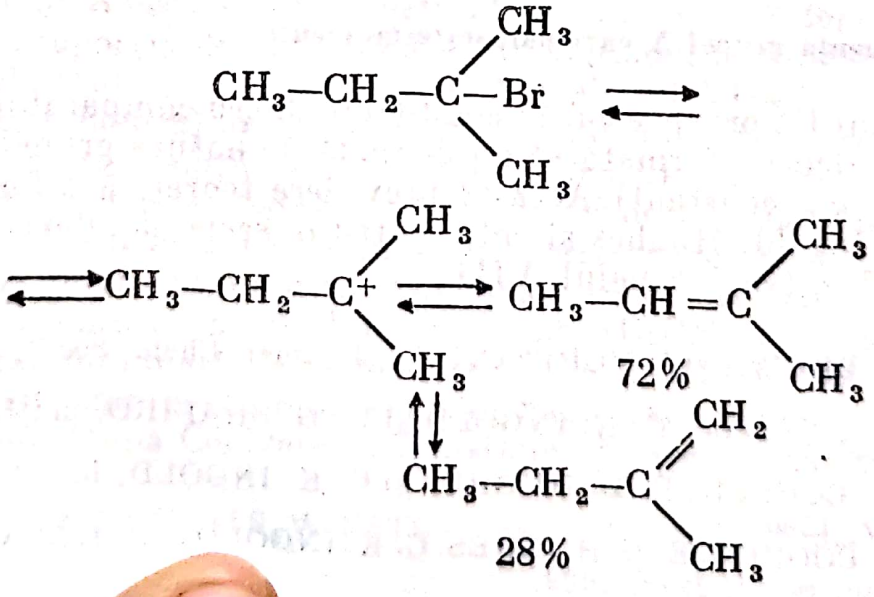
[77] E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1935*, 255.
[78] K. A. COOPER și E. D. HUGHES, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1183.
[79] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și A. D. SCOTT, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1271.
[80] H. C. BROWN și Y. OKAMOTO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3619 (1955).
[81] P. D. BARTLETT, W. S. TRAHANOWSKY, D. A. BOLON și G.H. SCHMID în „Amer. Chem. Soc.", *87*, 1314 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

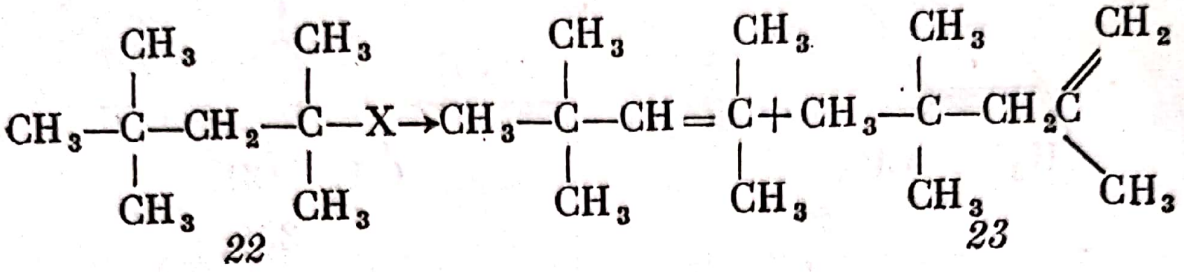
decît prin admiterea unui ion de carboniu neclasic care suferă eliminare, ca reacţie principală.



Dacă ionul de carbeniu rezultat într-o ionizare unimoleculară are posibilitatea de a forma mai multe alchene, ca de exemplu în cazul bromurii de *t*-amil, se formează preponderent alchena cea mai substituită. Acest tip de orientare (orientare Saytzeff) este determinat de stabilitatea alchenelor rezultate[2,3,5].

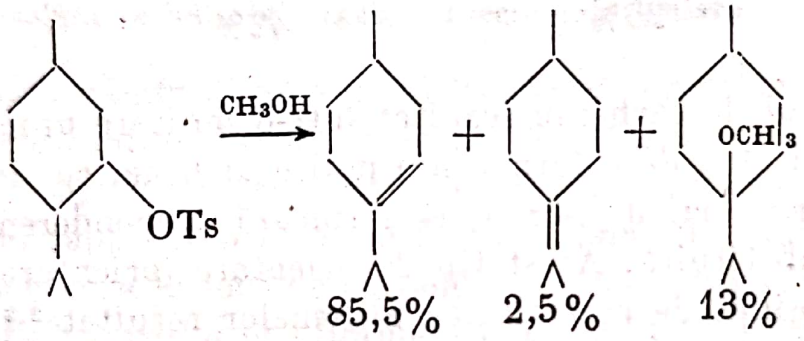


Se cunosc şi excepţii. Astfel, solvoliza derivatului *22* duce de preferinţă la formarea alchenei *23* mai puţin substituită[82]. Se consideră că în acest caz factorii sterici joacă un rol important



22 *23*

Excepţiile de la regula lui Saytzeff pot fi determinate şi de alţi factori. Hückel şi col.[10] au observat în eliminările E1 din derivaţi ciclici o orientare anormală, determinată de intervenţia în proces a reacţiilor de migrare de ioni de hidrură.



4.2.2. Influenţa grupei X care părăseşte molecula

Mecanismul E1 prevede ca, în condiţii de lucru comparabile, proporţia de alchenă formată să nu depindă de natura grupei deplasate[83] (k_{E1}/k_1=constant). Această prevedere teoretică a fost verificată de Ingold, Hughes şi col. pentru o serie de derivaţi de *t*-butil[83,84,85] (vezi tabelul VIII.1).

[82] H. C. BROWN şi I. MORITANI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3623 (1955).
[83] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi U. G. SHAPIRO, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1277.
[84] K. A. COOPER, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1937*, 1280.
[85] K. A. COOPER, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD şi B. J. McNULTY, în „J. Chem. Soc.", *1948*, 2038.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL VIII. 1

Vitezele de solvoliză a unor derivaţi de t-butil în etanol apos (80%)

X în $(CH_3)_3C-X$	Temp. °C	$10^5 k_1$ s^{-1}	k_{E1}/k_1
Cl^{84}	25	0,854	0,168
Br^{84}	25	37,2	0,126
I^{78}	25	90,1	0,129
Cl^{85}	65,3	89,7	0,363
$\overset{+}{S}(CH_3)_2{}^{85}$	65,3	11,8	0,357

Lucrări mai noi (vezi mai jos) au arătat că natura grupei X poate influenţa uneori în mod apreciabil proporţia dintre alchenă şi produsul de solvoliză. Hotărîtor în această direcţie este natura dizolvantului.

4.2.3. Rolul dizolvantului şi gegenionului în eliminarea E1

În eliminările E1, ionizarea unimoleculară fiind etapa determinantă de viteză, influenţa dizolvantului asupra acestor reacţii se va manifesta în primul rînd prin acţiunea sa asupra vitezei de formare a ionului de carbeniu (k_1). Pe de altă parte nucleofilicitatea dizolvantului, respectiv bazicitatea, se reflectă în valoarea raportului produşilor de eliminare şi substituţie (k_E/k_{SN}). Proporţia dintre aceşti produşi ar trebui să depindă numai de dizolvant şi temperatură, nu şi de natura grupei X care părăseşte molecula. Cocivera şi Winstein[86] au constatat că în solvoliza derivaţilor de *t*-butil, proporţia de izobutenă poate depinde, în unii dizolvanţi, destul de mult de natura grupei X (tabelul VIII.2).

Datele tabelului arată, în primul rînd, faptul că proporţia de olefină creşte o dată cu scăderea nucleofilicităţii dizolvantului respectiv, AcOH < EtOH < H_2O. În al doilea rînd, se observă că proporţia de alchenă depinde de natura grupei X care părăseşte molecula cu atît mai mult, cu cît dizolvantul are o putere de solvatare mai mică. În astfel de dizolvanţi (EtOH abs., AcOH) proporţia cea mai mare de alchenă se obţine pentru X=Cl, care este în acelaşi timp gegenionul cel mai bazic care apare în derivaţii din tabel. După Cocivera şi Winstein[86] în aceşti dizolvanţi apar

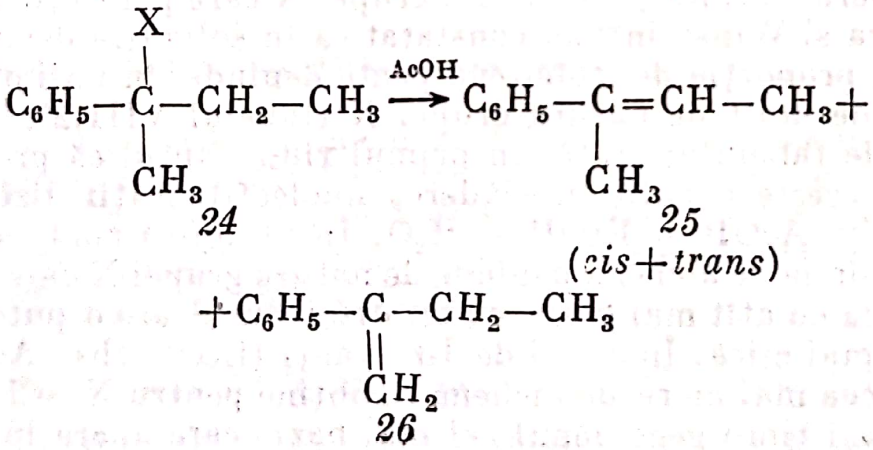
[86] M. COCIVERA şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1702 (1963).

TABELUL VIII. 2

Procente de izobutenă formată în reacţiile de solvoliză a unor derivaţi de t-butil în diverşi dizolvanţi (după Cocivera şi Winstein[86])

X în $(CH_3)_3C-X$	i—butenă % formată în:			
	H_2O 25°	H_2O 75°	EtOH abs. 75°	AcOH 75°
Cl	5,0 ± 1,0	7,6 ± 1,0	44,2 ± 1,0	73 ± 2
Br	5,0 ± 1,0	6,0 ± 1,0	36,0 ± 1,0	69,5
I	4,0 ± 1,0	6,0 ± 1,0	32,3 ± 1,0	—
$\overset{+}{S}(CH_3)_2$	—	6,5 ± 1,0	17,8 ± 1,8	11,7 ± 1
$\overset{+}{O}H_2$	3	4,7	—	—

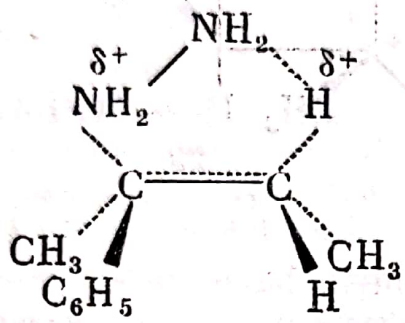
perechi intime de ioni şi nu ioni disociaţi[87]. Cu cît puterea de solvatare a dizolvantului va fi mai mică, cu atît rolul perechii de ioni în formarea produşilor de reacţie va fi mai mare. Eliminarea va avea loc în perechea de ioni şi deci cu cît gegenionul va fi mai bazic, cu atît proporţia de olefină va fi mai mare. Importanţa bazicităţii gegenionului în favorizarea eliminării într-un dizolvant puţin bazic (AcOH) a fost subliniată şi de Cram şi Sahyun[88]. Aceşti autori, studiind eliminarea din diferiţi derivaţi de 2-fenil-2-butil, *24*, constată că proporţia cea mai mare de alchenă terminală (*26*) se obţine pentru $X=-\overset{+}{N}H_2-NH_2$, care este grupa cea mai bazică:



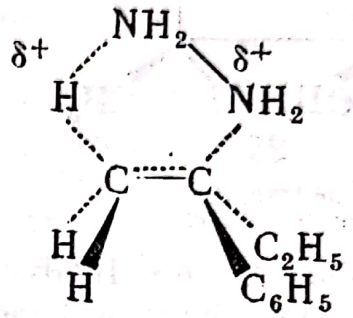
[87] S. WINSTEIN şi G. C. ROBINSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 169 (1958) şi lucrări anterioare.

[88] D. J. CRAM şi M. R. V. SAHYUN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 1257 (1963).

Explicația constă în faptul că dizolvantul (AcOH) fiind mai puțin bazic decît grupa eliminată, aceasta din urmă va accepta protonul. Dintre cele două stări de tranziție posibile, *25a* și *26a*, starea de tranziție *26a* care duce la alchena terminală este mai stabilă, repulsiile dintre grupele voluminoase (efecte de eclipsare) fiind minime, astfel că aceasta va predomina.

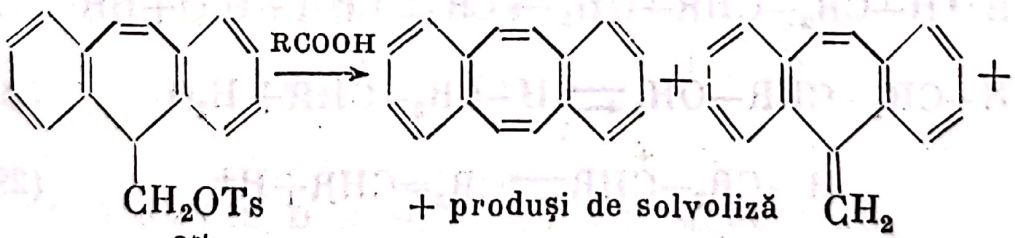


25a



26a

Dovada că într-o solvoliză unimoleculară în dizolvanți cu putere de solvatare relativ mică eliminarea se produce în perechea de ioni a fost de curînd adusă la acetoliza tosilatului dibenzociclo-heptatrienilmetanolului[89], *27*. În această reacție, pe lîngă produșii de solvoliză (vezi și p. 476), se formează și două olefine. Variind acidul carboxilic în care se execută solvoliza arată o creștere a proporției de olefină cu creșterea gradului de substituție în α a acidului carboxilic, proporția cea mai mare de alchene formîndu-se în acid pivalic, $(CH_3)_3C-COOH$. Capacitatea de solvatare a acidului pivalic este normal să fie mai mică decît a acidului acetic din motive sterice, favorizînd astfel existența perechilor de ioni în care decurge ulterior eliminarea:

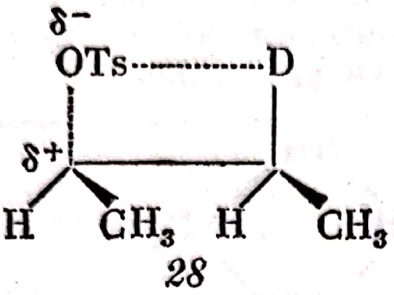


27

Dizolvantul poate influența chiar și stereochimia eliminării. Astfel, studiind solvoliza 2-butiltosilatului avînd în poziția 3

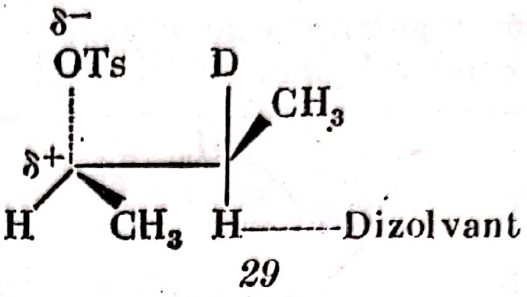
[89] E. CIORĂNESCU, A. BUCUR, F. BADEA, M. RENTZEA și C. D. NENITZESCU în „Tetrahedron Letters", *1969*, 1867.

un atom de deuteriu, Skell[90] constată că în nitrobenzen are loc o eliminare *cis*, în timp ce în apă sau în acetamidă intervine o eliminare *trans*.



28

stare de tranziție pentru eliminarea *cis*



29

stare de tranziție pentru eliminarea *trans*

În nitrobenzen, un dizolvant puțin bazic care favorizează și perechile de ioni, protonul va fi acceptat chiar de gegenion prin starea de tranziție[28], ducînd la o eliminare *cis*. În dizolvanți bazici cu putere de solvatare bună, protonul va fi acceptat de molecula dizolvantului. Starea de tranziție, *29*, a eliminării protonului în acest caz seamănă mult cu geometria unei eliminări E2.

4.2.4. Formarea alchenelor prin deshidratarea alcoolilor

Deshidratarea alcoolilor în cataliza acidă poate să decurgă în principiu după următoarele mecanisme:

$$H{-}CR_2{-}CHR{-}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H{-}CR_2{-}CHR{-}\overset{+}{O}H_2 \quad (27)$$

30

$$E2\ B{:}\ H{-}CR_2{-}CHR{-}\overset{+}{O}H_2 \rightarrow CR_2{=}CHR + H_2O + \overset{+}{H}B \quad (28)$$

$$E1\ H{-}CR_2{-}CHR{-}\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons H{-}CR_2{-}\overset{+}{C}HR + H_2O \quad (29a)$$

$$H{-}CR_2{-}\overset{+}{C}HR \rightleftharpoons CR_2{=}CHR + H^+ \quad (29b)$$

$$E_\alpha\ H{-}CR_2{-}CHR{-}\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow HCR_2{=}\ddot{C}R + H_2O + H^+ \quad (30a)$$

$$H{-}CR_2{-}\ddot{C}R \overset{\sim H:^-}{\longrightarrow} CR_2{=}CHR \quad (30b)$$

[90] P. S. SKELL și W. L. HALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 2851 (1963).

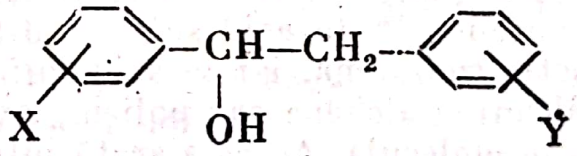
Scanned with OKEN Scanner

Prima etapă a procesului este desigur protonarea alcoolului. Specia protonată, *30*, ar putea să sufere fie o eliminare E2 în care baza este chiar dizolvantul (*28*), fie o transformare într-un ion de carbeniu şi expulzarea ulterioară a unui proton din acesta (29a, b) (mecanism E1) şi în fine ar putea să sufere o eliminare α (30a, b). Această din urmă posibilitate pare însă a nu interveni. Într-adevăr, marcarea izotopică a hidrogenului din α arată că acesta rămîne în moleculă[91], ceea ce exclude succesiunea de reacţii (30a) şi (30b).

Studiul RMN al protonării alcoolilor[92] sau glicolilor[93] a arătat că în mediu de acid fluorsulfonic şi pentafluorură de stibiu pot apare două specii ionice, una corespunzătoare sărurilor de oxoniu *30* şi alta ionilor de carbeniu. În cazul alcoolilor primari singura specie observabilă este sarea de oxoniu. Este de presupus că în cazul alcoolilor primari, aceştia neputînd forma ioni de carbeniu stabili, deshidratarea adoptă mecanismul bimolecular, în timp ce la alcoolii secundari şi în special terţiari deshidratarea adoptă mecanismul unimolecular.

Această prevedere este verificată de multe rezultate experimentale. Astfel, deshidratarea unor alcooli de tip benzilic[91,94,95] este corelată liniar cu funcţiile de aciditate H_0 ale mediului, corelare caracteristică formării ionilor de carbeniu. Constantele vitezelor de deshidratare a 1,2-diariletanolilor, *31*, sînt corelate cu parametrii σ^+— Brown şi σ—Hammett[95] prin relaţia:

$$\lg k_{X,Y} = -3{,}78\,(\sigma_X^+ + 0{,}233\,\sigma_Y) - 3{,}19. \qquad (31)$$



31

[91] D. S. NOYCE, D. R. HARTTER şi R. M. POLLACK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 3791, (1968).

[92] G. A. OLAH, M. B. COMISAROW, C. A. CUPAS şi C. U. PITTMANN Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2997 (1967).

[93] G. A. OLAH şi J. SOMMER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 927 (1968).

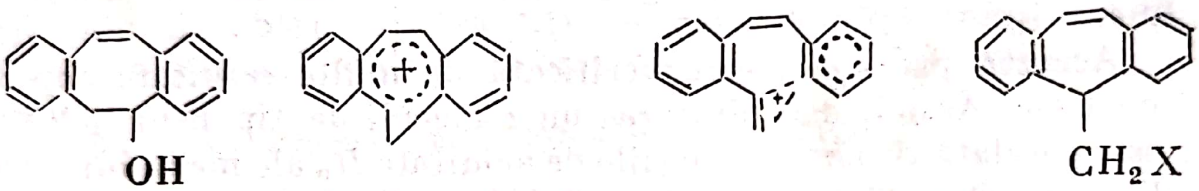
[94] D. S. NOYCE şi C. A. LANE, P. A. KING şi W. L. REED, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 1635, 1638 (1962).

[95] D. S. NOYCE, R. D. HARTTER şi F. B. MILES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 3794 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Relația (*31*) arată cu certitudine dezvoltarea centrului cationic în α.

În cursul reacțiilor de eliminare în mediu acid din derivați de α, β-diariletanol, *31*, nu au fost observate transpoziții la derivați de β, β-diariletanol, compusul stilbenic fiind singurul produs de reacție observat. Aceasta se explică prin faptul că ionul benzilic stabil, intermediarul reacției de eliminare, nu are tendința de a trece în ionul de fenoniu (v. pag. 261), mai puțin stabil, necesar transpoziției. O excepție o constituie derivații *31a*, care în mediu acid suferă transpoziție la esteri ai dibenzociclohepatrienilmetanolului, un derivat de β, β-diariletanol. Acest fapt experimental se explică prin aceea că ionizarea duce la un ion de dibenzohomotropiliu (v. pag. 259), mai stabil decît ionul benzilic. Simpla schimbare, energetic favorabilă, a geometriei acestui ion poate duce la ionul de fenoniu, necesar transpoziției[95a]:



31-a — Ion de dibenzohomotropiliu — Ion de fenoniu — *31-b*

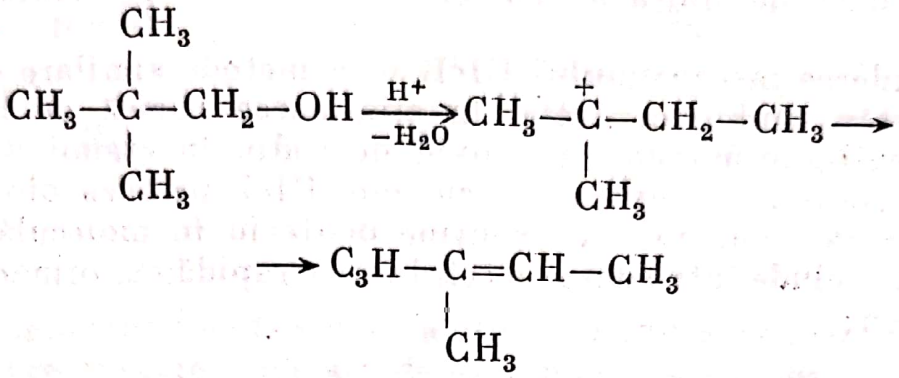
În fine, în sistemul format din alcool—acid sulfuric, în afara reacțiilor de eliminare depinzînd de concentrația acidului sulfuric, se pot observa toate reacțiile caracteristice ionilor de carbeniu. Astfel *t*-butanolul[96] în acid sulfuric diluat dă ca produs principal de reacție izobutena, iar în acid sulfuric *98%* produșii de reacție sînt alcani și alchene sau poliene, avînd de la 4 la 18 atomi de carbon în moleculă. Aceasta arată intervenția reacțiilor de protonare reversibilă a alchenelor, reacțiilor de alchilare, dezalchilare și transfer de ion de hidrură, reacții caracteristice ionilor de carbeniu.

Dacă alcoolul este primar dar permite formarea unui ion clasic sau neclasic mai stabil, eliminarea poate fi de asemenea E1. Ast-

[95a] M. VOICU, F. BADEA și A. BUCUR, în „Revue Roumaine Chim.", *17*, 1563 (1972).

[96] N. C. DENO, D. B. BOYD, J. D. HODGE, C. U. PITTMAN Jr. și J. O. TURNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1745 (1964).

fel, deshidratarea alcoolului neopentilic dă ca produs principal de reacţie 2-metil-2-butena[97], ceea ce arată intervenţia unui mecanism E1:



4.3. ELIMINAREA BIMOLECULARĂ E2

4.3.1. Cinetică. Stări de tranziţie

Eliminarea bimoleculară, E2, cuprinde reacţii de eliminare, în care ruperea celor două legături are loc în aceeaşi etapă, determinantă de viteză:

$$B{:} + H{-}C_\beta R_2{-}C_\alpha R_2{-}X \longrightarrow \overset{+}{B}H + CR_2{=}CR_2 + X^- . \qquad (32)$$

Reacţii de tip (32) sînt întîlnite în eliminările bazice de acizi, degradările bazelor cuaternare de amoniu şi deshidratările alcoolilor.

Ecuaţia de viteză a eliminărilor bazice este în general redată printr-o ecuaţie de ordinul doi:

$$\text{viteza} = k[\text{substrat}]\,[B{:}]. \qquad (33)$$

Conform celor arătate anterior, ecuaţia (33) poate corespunde însă şi eliminărilor E1cB de tip Eα sau Eβ. De aceea prima etapă în studiul eliminării E2 este excluderea acestor tipuri de mecanisme. La substrate care permit formarea de alchene, eliminarea

[97] Cf. P. von R. SCHLEYER şi col. în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4475 (1966).

α este puțin probabilă în medii protice, ea poate însă interveni în medii aprotice în cazul folosirii unor baze puternice. Aceasta s-a dovedit prin marcarea izotopică a hidrogenului din α în eliminări de hidracid cu alchilsodiu sau cu amidură de sodiu[98].

Excluderea mecanismului E1cB prin metode similare duce la interpretări ambigue. Astfel în eliminarea bazică de hidracid din β-fenil-α-brometan, cu etoxid de sodiu în etanol deuterat, Skell și Hauser[99] au exclus mecanismul E1cB pe baza observației că bromura recuperată nu conține deuteriu în moleculă. Acest rezultat exclude într-adevăr o echilibrare rapidă cu formarea unui carbanion:

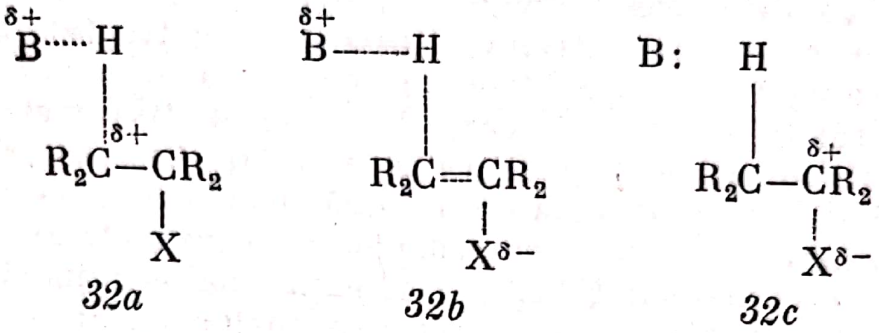
$$C_6H_5-CH_2-CH_2Br \overset{C_2H_5O^-}{\rightleftharpoons} C_6H_5-\ddot{\bar{C}}H-CH_2Br \rightarrow C_6H_5CH=CH_2,$$
$$\downarrow C_2H_5OD$$
$$C_6H_5-CHD-CH_2Br$$

dar nu exclude posibilitatea formării ireversibile a carbanionului. După McLennan[11], argumentul cel mai sigur în excluderea mecanismului E1cB și confirmarea mecanismului bimolecular E2 îl constituie studiul stereochimiei eliminării și efectelor de eclipsare.

Ruperea concertată a celor două legături este intuită ca un proces în care inițial începe să se rupă una dintre legături, polarizînd astfel atomul de carbon la care are loc ruperea, polarizare transmisibilă atomului de carbon vecin, ale cărui legături vor fi de asemenea slăbite. Înainte ca prima legătură să fie complet ruptă, începe să se rupă a doua legătură, astfel că procesul va apărea mai mult sau mai puțin sincron. Depinzînd de legătura care declanșează procesul de mai sus, geometria stării de tranziție a eliminării E2 poate varia între două extreme: una, *32a*, care corespunde geometriei stării de tranziție a eliminării E1cB, cealaltă, *32c*, corespunzînd eliminării E1. Între aceste extreme pot

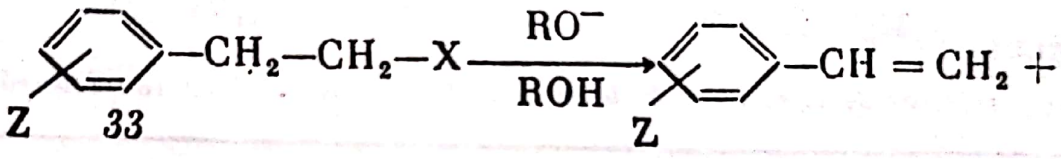
[98] S. M. LUCK, D. G. HILL, A. T. STEWART, Jr., și C. R. HAUSER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 2784 (1959).
[99] P. S. SKELL și C. R. HAUSER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *67*, 1661 (1945).

exista o infinitate de situații[3,5,6] dintre care starea ideală, *32b*, nu este cea mai probabilă.



32a *32b* *32c*

Deplasarea stării de tranziție a eliminării bimoleculare către cele două extreme este ilustrată de exemplele de mai jos. În sistemul β-ariletil, *33*, în care grupa deplasată poate fi Br, $\overset{+}{S}Me_2$, $\overset{+}{N}ME_3$, s-a constatat că vitezele de reacție se corelează cu parametrii σ, constanta de reacție ρ având o valoare pozitivă mare[100,101,102]:



$$+ ROH + X^-;\ X = Br,\ \overset{+}{S}(CH_3)_2,\ \overset{+}{N}(CH_3)_3.$$

Mărimea acestei constante, în EtOH la 30°, este +2,1 pentru bromuri[101], +2,7 pentru sărurile de sulfoniu[100] și +3,77[102] pentru sărurile de amoniu. Aceste valori indică pe de o parte dezvoltarea unei sarcini negative în starea de tranziție la atomul C_β, iar pe de altă parte creșterea caracterului carbanionic al stării de tranziție o dată cu creșterea efectului inductiv al grupei din C_α, în acord cu o deplasare spre starea de tranziție *32a*.

Deplasarea geometriei stării de tranziție spre cealaltă extremă, *32c*, este vizibilă la eliminările de brom din dibromderivați cu ioni iodură:

$$3\ I^- + R_2CBr{-}CBrR_2 \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + I_3^- + 2\ Br^-.$$

[100] W. H. SAUNDERS Jr. și R. A. WILLIAMS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 3712 (1957).

[101] W. H. SAUNDERS Jr., C. B. GIBBONS și R. A. WILLIAMS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 4099 (1958).

[102] W. H. SAUNDERS Jr. D. G. BUSHMAN și A. F. COCKERILL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1775 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul bimolecular al acestei reacții a fost demonstrat de multă vreme[103]. După cum se observă din datele tabelului VIII.3, introducerea de grupe atrăgătoare de electroni în dibrometan provoacă o creștere a reactivității. Introducerea treptată de grupe metil (respingătoare de electroni) provoacă la început o scădere a reactivității, pentru ca în cazul bromurii de tetrametiletan să se observe din nou o creștere a reactivității. Această creștere a reactivității la introducerea unui număr mare de grupe metil nu poate fi interpretată decît ca o deplasare a geometriei stării de tranziție a eliminărilor E2 spre geometria unei eliminări unimoleculare E1, favorizată de prezența grupelor metil.

4.3.2. Efecte de orientare în eliminarea bimoleculară

a. *Regula lui Saytzeff și regula lui Hofmann*. S-a recunoscut încă din secolul trecut că în reacțiile de eliminare în care există posibilitatea formării mai multor alchene, una dintre acestea predo-

TABELUL VIII. 3

Vitezele relative de eliminare de brom din dibrom derivați cu ion iodură

Nr. crt.	Derivat dibromurat	Dizolvant	Viteză relativă (60°)
1.	$BrCH_2—CH_2—Br$	99% MeOH	1[104]
		EtOH abs	1,63[105]
2.	$CH_3—CHBr—CH_2Br$	EtOH abs	0,395[105]
		99% MeOH	0,0375[106]
		Me_2CO	7,45[107]
3.	$CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ (*mezo*)	99% MeOH	0,039[106]
4.	$CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ (*D*, *L*)	99% MeOH	0,0152[106]
5.	$(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$	Me_2CO	264[107]
6.	$C_6H_5CHBr—CHBr—C_6H_5$	Me_2CO	382[107]
7.	$HOOC—CHBr—CHBr—COOH$	EtOH	12[105]
		99% MeOH	5,25[106]

[103] S. WINSTEIN, D. PRESSMAN și W. G. YOUNG, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *61*, 1645 (1939).
[104] R. T. DILLON, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *54*, 952 (1932).
[105] T. L. DAVIS și R. HEGGIE, în „J. Org. Chem.“, *2*, 470 (1938).
[106] W. G. YOUNG, D. PRESSMAN și C. D. CORYELL, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *61*, 1640 (1939).
[107] J. MULDERS și J. NASIELSKI, în „Bull. Soc. chim. Belge“, *72*, 322 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

mină. Structura alchenei formată preferențial depinde de natura grupei X care se elimină. Astfel, Saytzeff[108] a observat că în eliminările de hidracid predomină alchena cea mai substituită. La eliminarea de HBr din 2-brombutan[109], *34*, se observă preponderența 2-butenei în amestecul de alchene:

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \underset{81\%}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{19\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}.$$

34

Descompunerea bazelor cuaternare de amoniu prezintă o orientare diferită. Hofmann[110] a arătat că alchena formată preferențial este cea mai puțin substituită. La descompunerea bazei cuaternare *35*, înrudită cu derivatul *34*, formarea 1-butenei are loc în proporție de 95%[111]:

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle {}^+N(CH_3)}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \underset{5\%}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{95\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}.$$

35

Regula de orientare a lui Hofmann se observă și la sărurile de sulfoniu[112]:

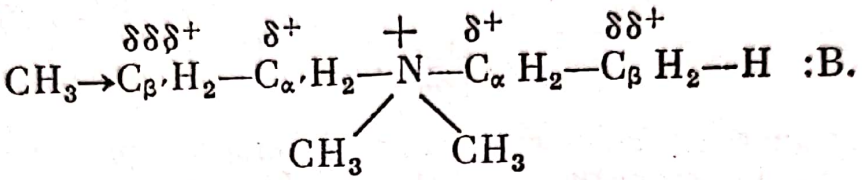
$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle {}^+S(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \underset{14\%}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{86\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}.$$

[108] A. SAYTZEFF, în „Liebigs Ann. Chem.“, *179*, 296 (1875).
[109] M. L. DHAR, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD în „J. Chem. Soc.“, *1948*, 2058.
[110] A. W. HOFMANN, în „Liebigs Ann. Chem.“, *78*, 253 (1851).
[111] D. V. BANTHORPE, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.“, *1960*, 4054.
[112] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și L. I. WOOLF, în „J. Chem. Soc.“, *1948*, 2084.

Scanned with OKEN Scanner

Interesant este faptul că prezența grupelor alchil în β are un efect de accelerare a vitezelor de eliminare în caz că orientarea este Saytzeff, dar de întîrziere a acestora în eliminările la care orientarea este de tip Hofmann.

b. *Importanța efectelor inductive și electronice asupra tipului de orientare.* Orientarea Hofmann este determinată, după Hughes, Ingold și col.[113], de efectele inductive puternice exercitate de grupa „oniu":

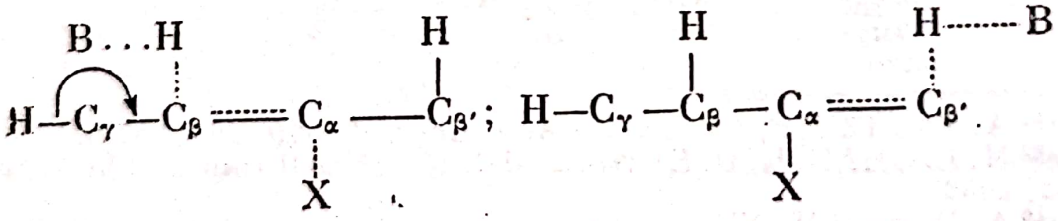


36

Sarcina pozitivă întreagă de la atomul de azot din *36* va acidifica puternic atomii de hidrogen din pozițiile α și α′, mai puțin pe cel din β și cel mai puțin pe cel din β′, ca rezultat al efectului respingător de electroni al grupei metil. Din această cauză atacul bazei se va produce în β și nu în β′.

Evident că baza va ataca în primul rînd protonii din α, ceea ce este demonstrat de schimbul izotopic în α al sărurilor cuaternare de amoniu. În condițiile degradării Hofmann, echilibrul transferului de proton este defavorabil ilidei, deoarece pe de o parte atomul de azot nu poate stabiliza sarcina negativă de la carbon, iar pe de altă parte ilida nu se poate stabiliza prin formare de carbenă (vezi eliminarea α).

În orientarea Saytzeff, atomul de halogen activînd prea puțin atomii de hidrogen, efectele inductive nu joacă un rol important. Orientarea va fi dirijată în cazul acestor derivați de stabilitatea[113] stărilor de tranziție posibile:



37a *37b*

[113] M. L. DHAR, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, A. M. M. MANDOUR, G. A. MAW și L. I. WOOLF, în „J. Chem. Soc.", *1948*, 2093.

Starea de tranziție *37a* va fi mai stabilă decît starea de tranziție *37b*, deoarece dubla legătură care se dezvoltă în *37a* se poate hiperconjuga cu legătura Cγ—H.

c. *Importanța factorilor sterici în orientare.* O interpretare diferită a efectelor de orientare în eliminările β a fost dată de către H. C. Brown. Potrivit acestui autor, deplasarea orientării de la orientarea Saytzeff la orientarea Hofmann este guvernată de factori sterici. Cu cît volumul substituenților din β[114] și volumul grupei X[115] este mai mare, cu atît proporția de alchenă mai puțin substituită este mai mare. De asemenea volumul mare al bazei atacante[116,117] favorizează această orientare

$$R-C_\beta H_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{B:} RCH=CH-CH_3 + R-CH_2-CH=CH_2.$$

Constatarea lui Saunders și col.[118] că în eliminarea bazică din halogenurile de 2-pentil, 2-fluorpentanul dă 82% 1-pentenă, iar 2-iodpentanul formează numai 19% 1-pentenă, nu este în acord cu interpretarea lui Brown. Rezultatele se pot însă interpreta prin efectele inductive ale acestor atomi.

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[EtOH]{EtONa} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 \text{ (}cis\text{ și }trans\text{)} \quad A$$

$$+ CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \quad (B)$$

	A	*B*
X = F	18,3%	81,7%
X = Cl	63,8%	36,2%
X = Br	75,4%	24,6%
X = I	80,2%	19,8%

[114] H. C. BROWN, I. MORITANI și M. NAKAGAWA, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 2190 (1956).
[115] H. C. BROWN și O. H. WHEELER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 2199 (1956).
[116] H. C. BROWN, I. MORITANI și Y. OKOMOTO, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 2193 (1956).
[117] H. C. BROWN și M. NAKAGAWA, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *78*, 2197 (1956).
[118] W. H. SAUNDERS Jr., S. R. FAHRENHOLTZ, E. A. CARESS, J. P. LOWE și M. SCHREIBER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *87*, 3401 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

Preponderența alchenei marginale în cazul fluor-derivaților a mai fost observată la derivații de 2-butil[119] și 2-hexil[120]. S-a emis părerea[119] că în starea de tranziție atomul de fluor este mult mai puternic solvatat decît ceilalți atomi de halogen și astfel volumul efectiv ocupat de acesta este cel mai mare. Un studiu amănunțit efectuat de Bartsch și Bunnett[120] în cazul halogenilor de 2-hexil a arătat că, deși solvatarea fluorului este într-adevăr mai importantă decît a celorlalți atomi de halogen în starea de tranziție, această solvatare nu poate explica totuși preponderența alchenei marginale, formată din 2-fluorhexan.

Efectele de orientare se explică cel mai bine admițînd fluctuația geometriei stării de tranziție, între o stare de tranziție de tip E1cB și una corespunzînd eliminării E1[3,5,6,120]. Orientarea va fi de tip Hofmann dacă geometria stării de tranziție este similară lui *32a*; în acest caz efectele inductive vor fi operante. Dacă, dimpotrivă, starea de tranziție este asemănătoare lui *32c*, orientarea va fi identică cu cea observată în eliminarea E1, deci Saytzeff.

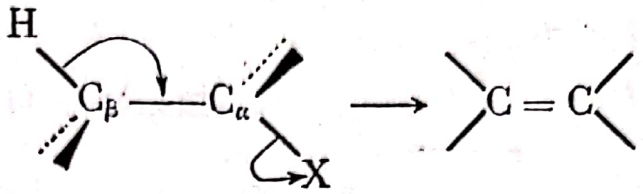
4.3.3. Stereochimia eliminării E2

a. *Eliminarea trans*. Eliminările bimoleculare E2 sînt stereospecifice, fapt recunoscut de multă vreme[121]. Hückel[122] este primul care a remarcat că stereochimia eliminării este intim legată de mecanismul acestor reacții. Dezvoltînd această idee, Dhar, Hughes, Ingold și col.[113] conchid că eliminarea *trans* este calea normală a tuturor eliminărilor bimoleculare E2, în timp ce eliminările asincrone pot decurge nestereospecific. Potrivit acestor autori, în eliminarea *trans* E2 cei patru centri care iau parte la reacție, $H-C_\beta-C_\alpha-X$, trebuie să se găsească în același plan, astfel ca electronii legăturii $C_\beta-H$, independent de situația electrostatică a moleculei, să poată intra în octetul atomului C_α.

[119] H. C. BROWN și R. L. KLIMISCH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 1425 (1966); *87*, 5517 (1965).
[120] R. A. BARTSCH și J. F. BUNNETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 408 (1968).
[121] P. PFEIFFER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *43*, 3039 (1910), *45*, 1810 (1912).
[122] W. HÜCKEL, W. TOPPE și G. LEGUTKE, în „Liebigs Ann. Chem.", *543*, 191 (1940).

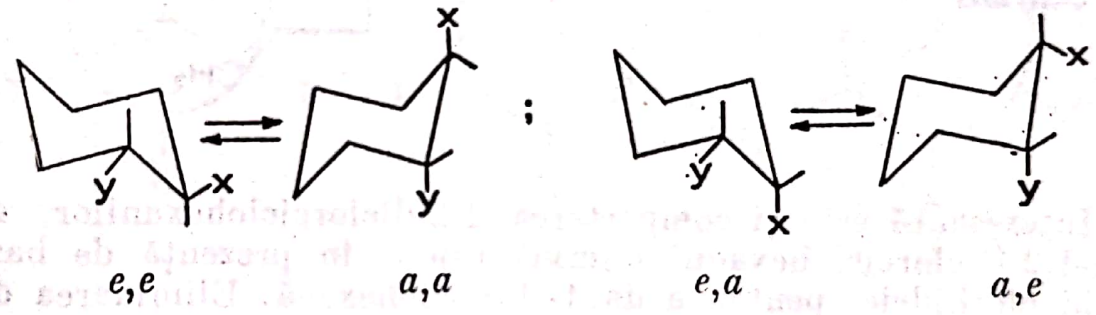
Scanned with OKEN Scanner

Această situaţie corespunde energiei minime a stării de tranziţie şi este realizată în cazul în care grupele care se elimină sînt aşezate *anti*, *38*; eliminarea se numeşte *antiperiplanară*



38

Eliminarea *antiperiplanară* este dovedită în reacţiile de eliminare a derivaţilor de ciclohexan şi a steroizilor[123-125]. La derivaţii ciclohexanului, conformaţia *anti* necesară eliminării *trans* cere ca cele două grupe care se elimină (X, Y) să fie aşezate axial (*a*,*a*). Izomerii *cis* (*a*, *e*) nu pot adopta o asemenea conformaţie.



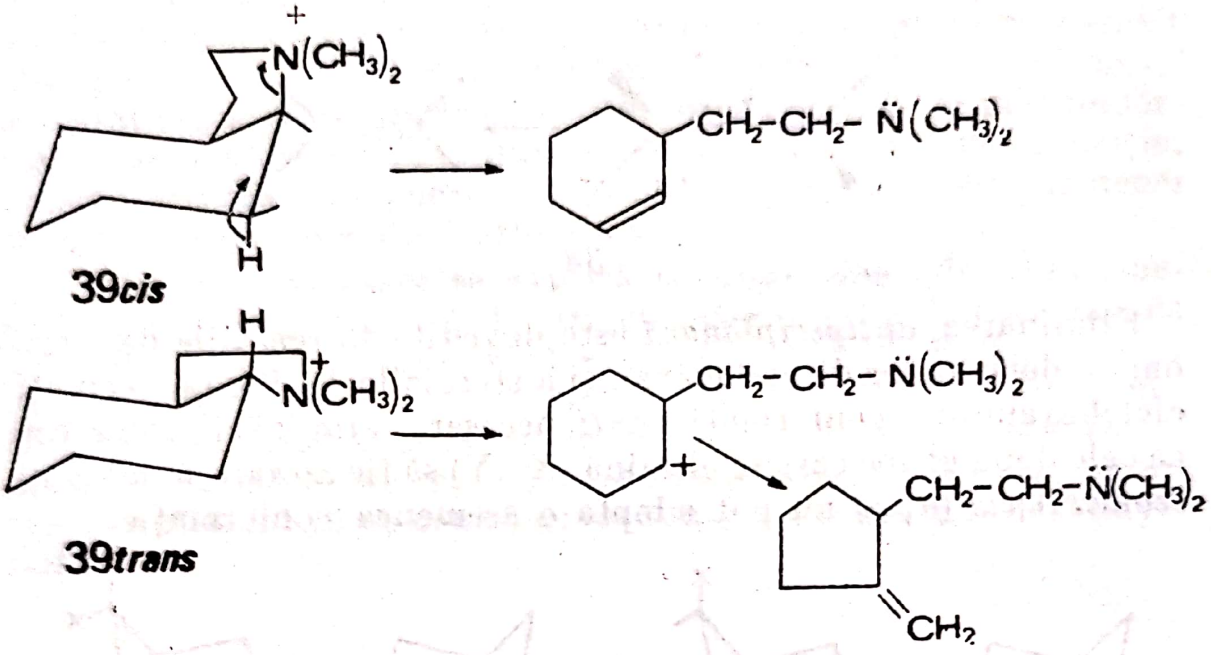
e,*e* *a*,*a* *e*,*a* *a*,*e*

trans *cis*

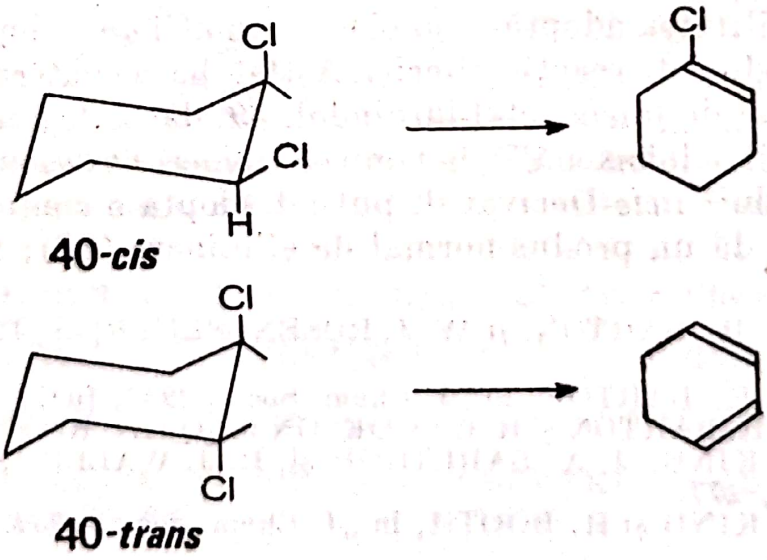
Imposibilitatea adoptării unei conformaţii *anti*-coplanare poate duce la produşi de reacţie diferiţi. Astfel, baza cuaternară de amoniu derivînd de la *cis*-octahidroindol, *39*, dă la degradare β-dimetilaminoetilciclohexenă[126], în timp ce izomerul *trans* suferă o îngustare de ciclu[127]. *cis*-Derivatul, putînd adopta o conformaţie *anti*-coplanară, dă un produs normal de eliminare (E2); *trans*-deriva-

[123] D. H. R. BARTON şi W. J. ROSENFELDER, în „J. Chem. Soc.“, *1951*, 1048.
[124] D. H. R. BARTON, în „J. Chem. Soc.“, *1953*, 1027.
[125] D. H. R. BARTON şi R. C. COOKSON în „Quart. Revs.“, *10*, 44 (1956).
[126] F. E. KING, J. A. BARLTROP şi R. J. WALLEY, în „J. Chem. Soc.“, *1945*, 277.
[127] F. E. KING şi H. BOOTH, în „J. Chem. Soc.“, *1954*, 3798.

tul, neputînd adopta o asemenea conformaţie, suferă, probabil, eliminare E1.



Interesantă este şi comportarea 1,2-diclorciclohexanilor, *40*. *cis*-1,2-Diclorciclohexanul elimină rapid, în prezenţă de baze, acid clorhidric, pentru a da 1-clorciclohexenă. Eliminarea din



izomerul *trans* este mult mai lentă iar între produşii de reacţie predomină ciclohexadiena[128,129].

Reactivitatea mare a izomerului *cis* se datoreşte posibilităţii eliminării *trans* a ionului de clor şi a protonului activat de cel de-al doilea atom de clor. În izomerul *trans*, hidrogenul activat de halogen se găseşte în *cis* faţă de grupa care se elimină. Din această cauză va fi preferat atomul de hidrogen din poziţia 3, neactivat, dar care se află în *trans* faţă de halogenul care se elimină. Reactivitatea va fi mai mică decît la izomerul *cis*, iar produşii diferiţi.

b. Efecte de eclipsare. În starea de tranziţie a unei eliminări *antiperiplanare* unghiul diedric format de legăturile substituenţilor celor doi atomi de carbon vecini tinde către 0° (fig. VIII.1).

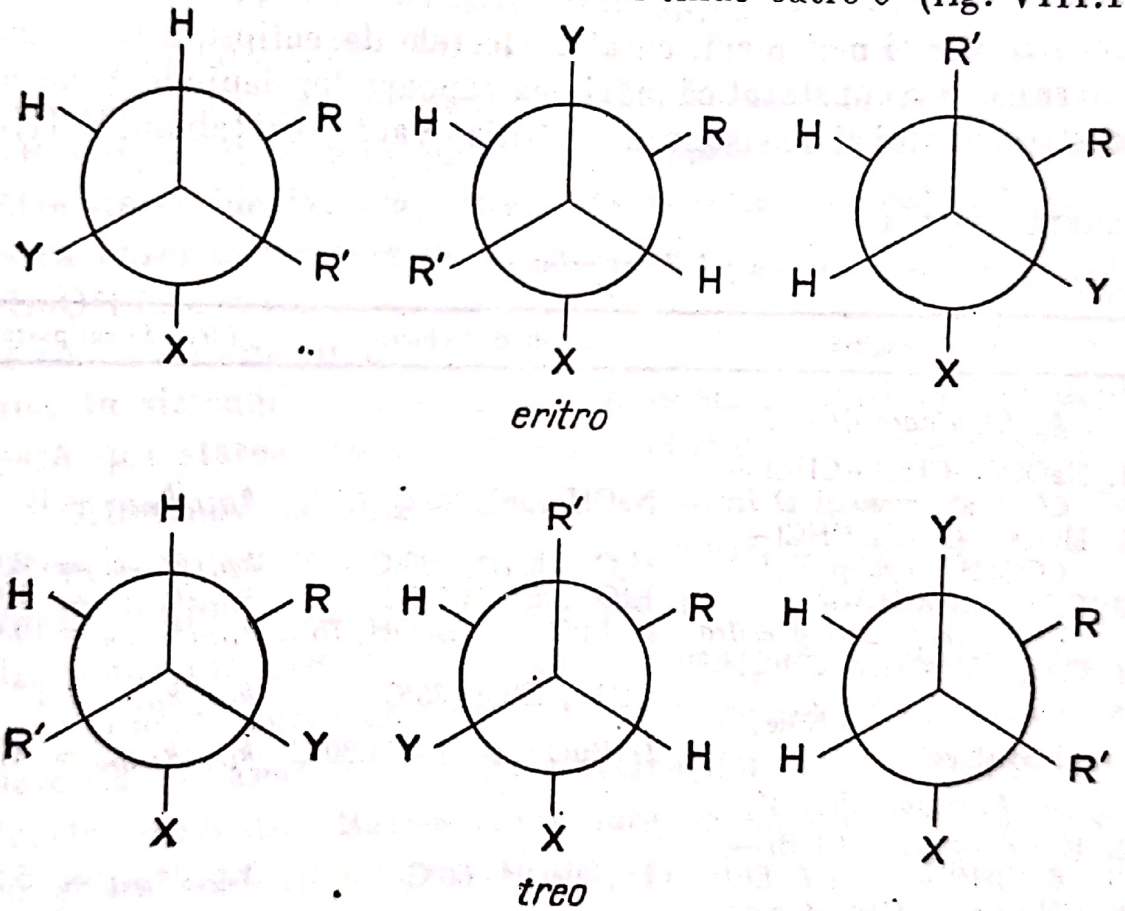


Fig. VIII. 1 Conformaţiile posibile *eritro* şi *treo* ale unor derivaţi avînd formula generală RCXH-CHYR'.

[128] H. C. STEVENS şi O. GRUMMITT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 4876 (1952).
[129] H. L. GOERING şi H. H. ESPY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*,1454 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

Grupele respective vor fi mai eclipsate în starea de tranziție decît în starea inițială. Dacă volumul grupelor este mare, la micșorarea unghiului diedric vor apărea respingeri între aceste grupe, provocînd un efect de întîrziere a vitezelor de reacție. Acest efect poartă numele de *efect de eclipsare*.

În fig. VIII.1 s-a considerat pentru ilustrarea acestui fenomen eliminările posibile din cei doi diastereoizomeri (*treo* și *eritro*) ai unor derivați de tipul RCHX—CHYR′, în care R′ și R sînt două grupe voluminoase. Se observă că efectele de eclipsare sînt maxime la izomerul *eritro* în eliminarea de HX sau HY, iar la izomerul *treo* în eliminarea de XY. Aprecieri asupra efectelor de eclipsare se obțin din raportul k_{treo}/k_{eritro} în eliminarea de HX sau HY, sau din raportul k_{eritro}/k_{treo} în eliminarea de XY. Cu cît aceste rapoarte vor fi mai mari, cu atît efectele de eclipsare vor fi mai puternice. S-a constatat că mărimea rapoartelor depinde de natura substituentului și de sistemul bază-dizolvant (vezi tabelul VIII.4).

TABELUL VIII. 4

Efecte de eclipsare în reacții de eliminare

Tipul reacției	Condiții de lucru	Efect de eclipsare
A. *Eliminare de HX*		
1. $NaOOC—CHCl—CHCl—COONa$[a] *mezo* și *D,L*	NaOH—apă, 25°C	$k_{D,L}/k_{mezo} = 10$
2. $HOOC—CHCl—CHCl—COOH$[a] *mezo* și *D,L*	$H_2O—HClO_4$, 80°C	$k_{D,L}/k_{mezo} = 2{,}68$
3. $C_6H_5—CH(CH_3)—CHClC_6H_5$[b] *treo* și *eritro*	EtO^-, EtOH,75°C	$k_{treo}/k_{eritro} = 1{,}0$
	t—BuO^-, *t*—BuOH, 75°C	$k_{treo}/k_{eritro} = 10{,}6$
4. $C_6H_5—CH(CH_3)—CHC_6H_5$[b] (+NMe_3) *treo* și *eritro*	EtO^-, EtOH,75°C	$k_{treo}/k_{eritro} = 57$
	t—BuO^-; *t*—BuOH.30°C	$k_{treo}/k_{eritro} = 1{,}1$
B. *Eliminare de XY*		
5. $HOOC—CHBr—CHBr—COOH$[c] *mezo* și *D.L*	I^-, MeOH, 60°C	$k_{mezo}/k_{D,L} = 5{,}25$
6. $CH_3OOC—CHBr—CHBrCOOCH_3$[d] *mezo* și *D,L*	I^-, DMF, 25°C	$k_{mezo}/k_{D,L} > 10^3$

a) E. D. HUGHES și J. C. MAYNARD, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 4087; b) S. J. CRISTOL și F. R. STERMITZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 4692 (1960); c) W. G. YOUNG, D. PRESSMAN și C. D. CORYELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 1640 (1939); d) F. BADEA, T. CONSTANTINESCU și C. D. NENIȚZESCU, nepublicat.

Scanned with OKEN Scanner

Variația efectelor de eclipsare cu natura substituentului și condițiile de lucru se explică prin variabilitatea geometriei stării de tranziție. Așezarea *anti* a grupelor care se elimină nu este obligatorie decît în cazul unei eliminări E2 perfect sincrone. Cu cît starea de tranziție a eliminării va fi mai apropiată de geometria unei eliminări E1 sau E1cB, cu atît efectele de eclipsare vor fi mai mici[130]. Deplasarea mecanismelor de la aceste extreme *(32a, 32c)* către starea ideală *(32b)* va fi însoțită de o creștere a efectelor de eclipsare. Acest fapt este ilustrat de eliminarea din derivații de tipul $C_6H_5—CH(CH_3)—CHXC_6H_5$[131], în care X este variabil. Dacă X=Cl (poz. 3, tabelul VIII.4) iar eliminarea se face cu EtO^- în etanol, reacția decurge printr-o stare de tranziție similară eliminării E1, *32c*. Înlocuirea etoxidului cu o bază mai puternică (*t*-BuO^-K^+) într-un dizolvant cu putere de solvatare mai mică (*t*-BuOH) decît etanolul provoacă o deplasare a stării de tranziție către starea ideală, *32b*, iar efectul de eclipsare crește. În degradarea bazei cuaternare de amoniu (poz. 4) folosirea *t*-BuO^- în *t*-BuOH face ca starea de tranziție a eliminării să fie asemănătoare cu cea a eliminării E1cB, *32a*, raportul k_{treo}/k_{eritro} este astfel mic. În sistemul etoxid-etanol mecanismul eliminării se deplasează spre starea ideală, *32b*, iar efectul de eclipsare crește.

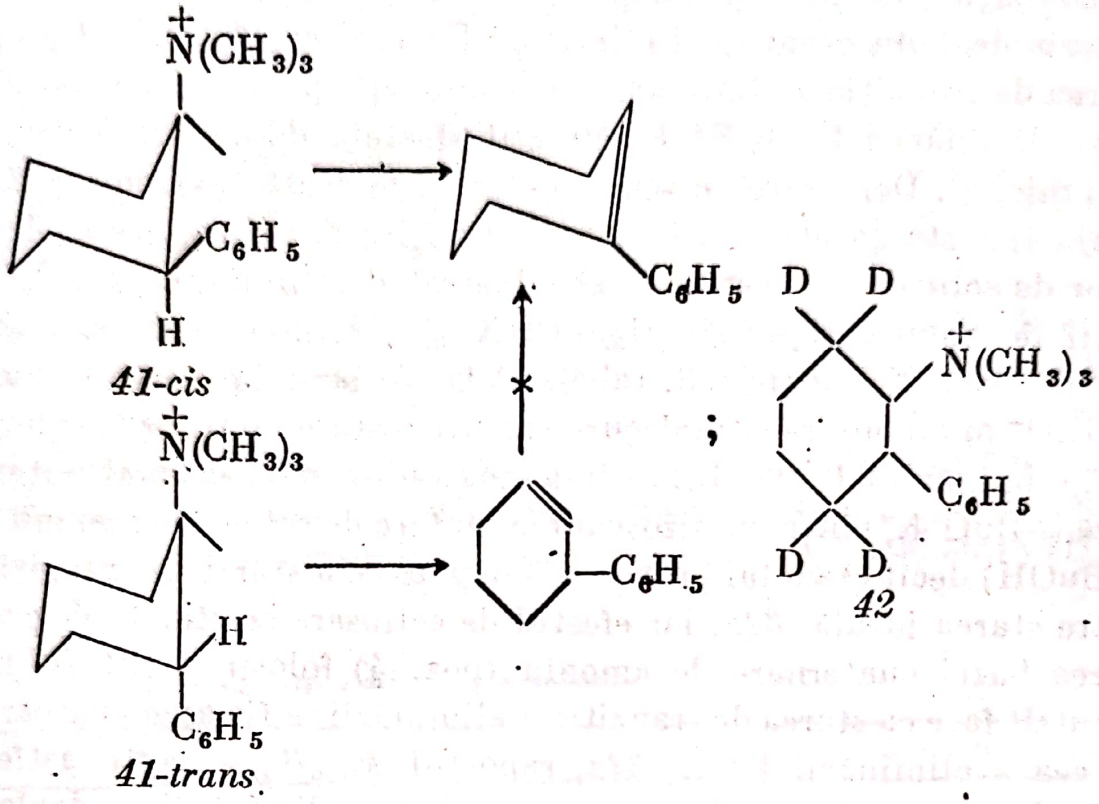
c. *Eliminări cis*. Regula eliminării *trans* cunoaște nenumărate excepții. Astfel acidul *D*, *L*-diclorsuccinic dă naștere la produsul de eliminare *trans*, acidul clorfumaric, în timp ce acidul *mezo*-diclorsuccinic formează pe lîngă produsul normal (acidul clormaleic) și acid clorfumaric, care nu poate rezulta decît prin eliminare *cis*. De asemenea, în seria derivaților ciclici excepțiile sînt foarte frecvente[8]. Bazele cuaternare de amoniu derivînd de la *cis* și *trans*-2-fenilciclohexilamină, *41*, dau la degradare același

[130] D. V. BANTHORPE, E. D. HUGHES și C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 4054.

[131] S. J. CRISTOL și F. R. STERMITZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 4692 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

produs, 1-fenilciclohexenă[132], care este produsul normal al eliminării *trans* din *cis*-derivat.



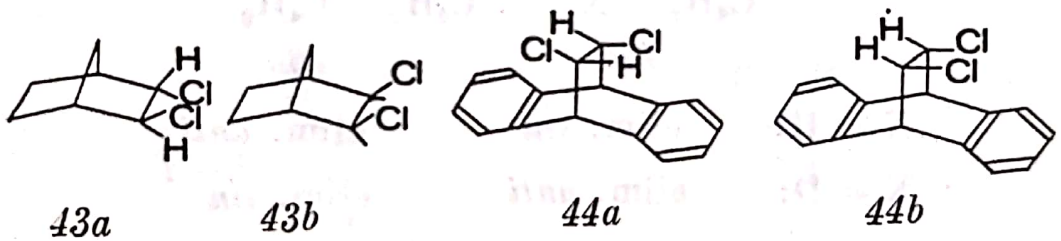
Obținerea 1-fenilciclohexenei din *trans*-derivat s-ar putea explica prin admiterea unui produs primar de eliminare antiperiplanară, 3-fenilciclohexena, care să se izomerizeze ulterior în condițiile de lucru. Se constată însă că 3-fenilciclohexena nu se poate izomeriza la 1-fenilciclohexenă în condițiile de lucru[133] și, mai mult, derivatul tetradeuterat al lui *41*(*42*) nu pierde deuteriu în degradarea la 1-fenilciclohexenă[134]. Ținînd seama de acestea trebuie să admitem că eliminarea este *cis*, cu grupele respective așezate *sin* (eliminare *sinperiplanară*).

[132] R. T. ARNOLD și P. N. RICHARDSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 3649 (1954).

[133] J. WEINSTOCK și F. G. BORDWELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 6706 (1955).

[134] A. C. COPE, G. A. BERCHTOLD și D. L. ROSS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 3859 (1960).

În mod similar, eliminările din izomerii *cis* și *trans* a 2-fenilciclopentil- și 2-fenilciclohexiltosilaților dau numai 1-fenilciclopentenă, respectiv 1-fenilciclohexenă[68]. S-a demonstrat caracterul E2 al eliminărilor din acești derivați[135,136]. Astfel s-a constatat că pentru eliminarea din tosilații *trans*-2-arilciclopentanolilor se verifică o relație Hammett în care $\rho = +2{,}8$[134], valoare ceva mai mică decît valoarea ρ determinată în condiții similare pentru eliminarea din tosilații de β-ariletil[137], pentru care mecanismul E2 este dovedit. Rezultă că starea de tranziție are un caracter carbanionic mai puțin pronunțat decît în sistemul β-ariletil și deci eliminarea nu poate fi E1cB[135,136]. Trebuie admis pentru acești derivați că eliminarea este *cis*. Izomerii *cis* dau aceiași produși prin eliminare *trans* normală. Comparîndu-se eliminarea *cis* cu eliminarea *trans* în sistemele 2-fenilciclopentil și 2-fenilciclohexil se constată că raportul k_{trans}/k_{cis} este de 91, în sistemul ciclopentilic[134] și mai mare de 10^4 în sistemul ciclohexilic. În alte reacții de eliminare acest raport este subunitar. Astfel, în cazul diclorderivaților *43*[138] sau *44*[139], izomerul *cis* reacționează mai rapid decît izomerul *trans*.



43a *43b* *44a* *44b*

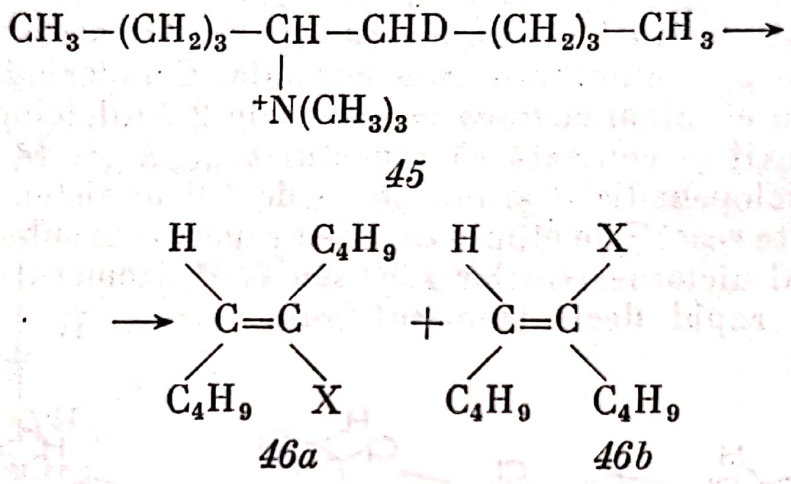
Ținînd seama că în aceste sisteme, ciclice și policiclice, singura valabilă este unghiul diedric format de grupele care se elimină, se ajunge la generalizarea[135,136] că eliminările E2 decurg cu viteză maximă cînd unghiul diedric format de legăturile $C_\alpha—X$

[135] C. H. De PUY, R. D. THURN și G. F. MORRIS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 1314 (1962).
[136] C. H. De PUY, C. F. MORRIS, J. S. SMITH și R. J. SMAT în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2421 (1965).
[137] C. H. De PUY și C. A. BISHOP, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2532 (1960).
[138] S. J. CRISTOL și E. F. HOEGGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79* 3438 (1957).
[139] S. J. CRISTOL și N. L. HAUSE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 2193 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

și C_β—H este fie de 0° (eliminarea *cis*) fie 180° (eliminarea *trans*). Viteza minimă corespunde unui unghi diedric de 90°. Eliminările *cis* sînt destul de frecvente[140,141,142] .

În degradarea bazei cuaternare de amoniu *45* eliminările sinperiplanare și antiperiplanare au loc concomitent, proporția de eliminare *sin* (84,7%) depășind eliminarea *anti* (15,3%) dacă baza folosită este o bază puternică (*t*-BuOK) iar dizolvantul este puțin polar[142] . În metanol cu metoxid de sodiu eliminarea *sin* reprezintă numai 12,5%. Se pare că sistemul bază-dizolvant determină proporția de eliminare *sin* față de *anti*.



45

46a *46b*

X = H: elim. *sin* elim. *anti*

X = D: elim. *anti* elim. *sin*

4.4. RAPORTUL DINTRE PRODUȘII DE ELIMINARE ȘI SUBSTITUȚIE ÎNTR-O ELIMINARE β (E/S)

Raportul dintre produșii de eliminare și substituție într-o eliminare β depinde de mai mulți factori. Ceea ce determină în primul rînd acest raport este tipul de mecanism după care decurge reacția. Astfel proporția cea mai mare de alchenă rezultă în condițiile unei eliminări bimoleculare, E2, iar proporția cea mai scă-

[140] J. ZÁVADA, J. KRUPICKA și J. SICHER, în „Chem. Comm.", *1967* 66, 394.

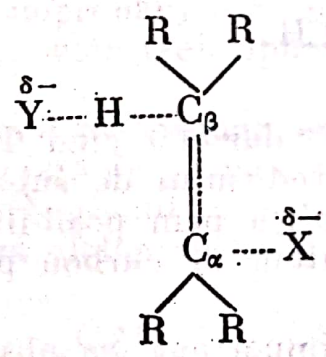
[141] J. SICHER, J. ZÁVADA și J. KRUPICKA, în „Tetrahedron Letters" *1966*, 1619, 1626.

[142] M. PANCOVA, J. ZÁVADA și J. SICHER, în „Chem. Comm.", *1968*, 1142.

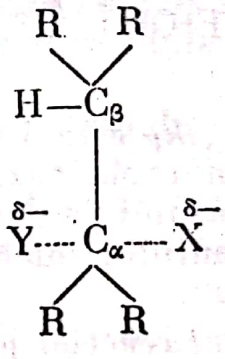
Scanned with OKEN Scanner

zută în eliminarea unimoleculară, E1. În consecinţă, în reacţiile în care se urmăreşte un randament mare în alchenă condiţiile de lucru trebuie astfel alese, încît eliminarea E2 să fie favorizată eliminării E1. Aceste condiţii se pot realiza uşor prin folosirea dizolvanţilor puţin polari şi a bazelor puternice în concentraţie mare. De exemplu, eliminarea de acid bromhidric din bromura de *t*-butil[143] în etanol la 25° în absenţa bazei (condiţii favorabile reacţiei E1) dă numai 19% izobutenă. La concentraţie moderată de etoxid de sodiu (0,05 M) proporţia de alchenă creşte la 46%, pentru ca la o concentraţie şi mai mare (~1 M) alchena să reprezinte 91,3% din totalul produşilor de reacţie. Prin creşterea concentraţiei bazei, mecanismul s-a deplasat de la E1 la E2.

În general, bazele folosite în reacţii de eliminare pot funcţiona şi ca reactanţi nucleofili, astfel că şi eliminările în condiţii favorabile mecanismului E2 pot fi însoţite de produşi de substituţie. Factorii structurali care influenţează raportul dintre produşii de eliminare şi substituţie pot fi intuiţi din compararea stării de tranziţie a unei eliminări bimoleculare, *47*, cu starea de tranziţie a unei substituţii SN2, *48*:



47



48

Substituţia în α cu grupe alchil defavorizează mecanismul SN2, dar favorizează mecanismul E2, astfel că la introducerea acestora se observă o creştere a raportului E/S. Eliminarea din sarea de sulfoniu, $Et\text{-}\overset{+}{S}Me_2$, la 45° în EtOH absolut cu etoxid de sodiu dă

[143] M. L. DHAR, E. D. HUGHES şi C. K. INGOLD, în „J. Chem. Soc.", *1948*, 2065.

numai 12% etenă, în timp ce reacția similară a *i*-Pr-$\overset{+}{S}Me_2$ dă 60,6% propenă[144].

Substituția în β cu grupe alchil defavorizează puternic atacul nucleofil în α deoarece împiedică steric adoptarea stării de tranziție *48* (vezi p. 210). În același timp aceste grupe, fiind respingătoare de electroni, vor defavoriza și atacul bazei la legătura C_β—H, printr-un efect polar. Acest efect joacă un rol important în eliminarea de tip Hofmann, dar este neglijabil în eliminarea de tip Saytzeff. Astfel, în reacția:

$$R_2CH-CH_2-Br \xrightarrow[EtOH]{EtO^-} \begin{cases} \xrightarrow{k_{SN2}} R_2CH-CH_2-OEt \\ \xrightarrow{k_{E2}} R_2C=CH_2 \end{cases}$$

raportul k_{SN}/k_N este 107 pentru R=H dar, 0,68 pentru R=CH_3[145]. În schimb, în reacția:

$$R-CH_2-CH_2-\overset{+}{S}Me_2$$

$$\xrightarrow[EtOH]{EtO^-} \begin{cases} \xrightarrow{k_{SN2}} R-CH_2-CH_2-SMe+EtOMe \\ \xrightarrow{k_{E2}} R-CH=CH_2 \end{cases}$$

raportul k_{SN}/k_E este 4 pentru R=H, dar 800 cînd R=*t*-Bu[130]. În acest din urmă caz, creșterea produsului de substituție pe seama produsului de eliminare se explică prin posibilitatea atacului reactantului nucleofil la un atom de carbon primar din grupa „oniu".

Dizolvantul reacției joacă un rol important. Se observă că în starea de tranziție *47* sarcina este difuzată într-o măsură mai mare decît în *48*, ceea ce face ca o polaritate mică a dizolvantului să favorizeze eliminarea față de substituție.

Temperatura la care are loc reacția influențează puternic raportul produșilor de eliminare și substituție. Energiile de activare

[144] K. A. COOPER, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, G. A. MAW și J. McNULTY, în „J. Chem. Soc.", *1948*, 2049.

[145] M. L. DHAR, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD și S. MASTERMAN, în „J. Chem. Soc.", *1948*, 2055.

Scanned with OKEN Scanner

ale reacţiilor de eliminare fiind mai mari decît energiile de activare ale reacţiilor de substituţie (vezi tabelul VIII.5) creşterea temperaturii de reacţie determină o creştere a ponderii produşilor de eliminare în produşi de reacţie.

TABELUL VIII. 5

Entalpiile de activare ($\Delta H^{\neq}$ kcal/mol) ale reacţiilor de eliminare şi substituţie din derivaţi de 2-hexil[120] $C_4H_9-CHX-CH_3$

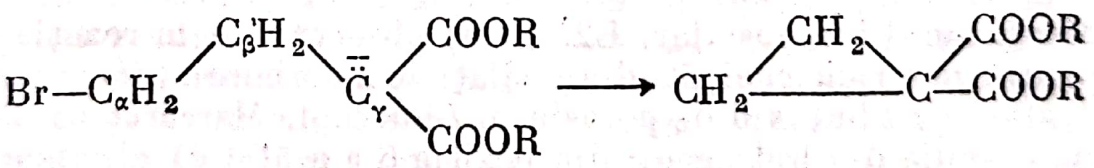
Tipul reacţiei	X				
	F	Cl	Br	I	OBs *
Eliminare (Hofmann)	30,2	27,1	25,3	24,7	24,4
Substituţie	29,5	24,0	23,4	22,5	20,5

* OBs=p-brombenzensulfonat

5. ELIMINĂRI γ (Eγ)

Eliminările γ, deşi puţin studiate sub aspectul mecanismului prin care acestea decurg, sînt destul de frecvente în sinteza de derivaţi ciclopropanici[146]. Studiile efectuate au pus în evidenţă intervenţia celor trei tipuri de mecanisme posibile (E1cB, E1 şi E2).

Mecanismul carbanionic este favorizat în cazul derivaţilor care posedă în γ faţă de grupa deplasabilă, X, o grupă capabilă să stabilizeze carbanionul format intermediar. Un exemplu îl constituie sinteza ciclopropanilor prin metoda Perkin Jr.:

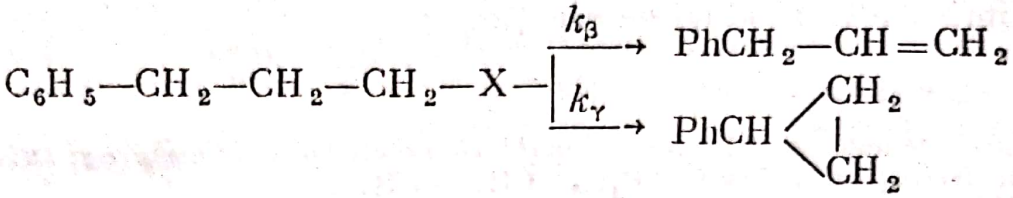


49

Sarcina negativă din γ în derivatul *49* este stabilizată de prezenţa celor două grupe carbetoxi. Dacă însă grupa stabilizantă din poziţia γ este mai puţin eficace, ca de exemplu la derivaţii

[146] Pentru literatură, A. NICKON şi N. H. WERSTIUK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3914 (1967).

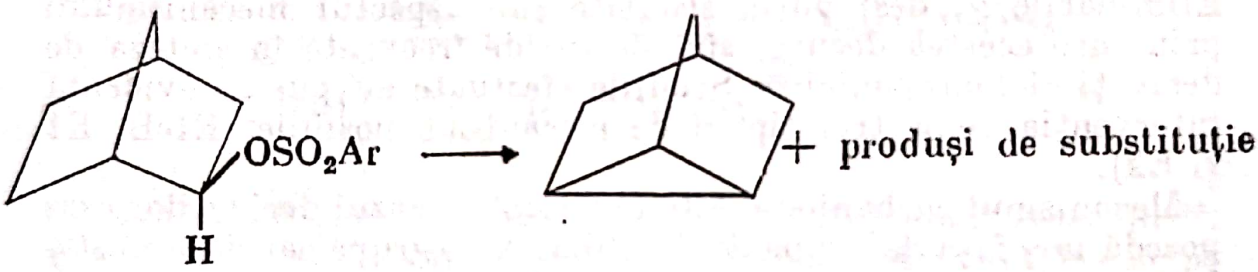
de 3-fenilpropil[147,148], *50*, este necesar ca grupa X să fie greu deplasabilă pentru a împiedica intervenţia unei eliminări β.



50

Se observă că în timp ce derivatul *50* în care X=F (grupă greu deplasabilă) dă practic numai fenilciclopropan (eliminare γ), derivatul analog cu X=Br (grupă uşor deplasabilă) dă preponderent benziletenă (eliminare β).

Mecanismul unimolecular, E1, a fost observat în solvolizele în care apar intermediar carbocationi neclasici. Astfel în acetoliza arensulfonaţilor de 2-*exo*-norbornil, *51*, se formează alături de produsul de substituţie şi produs de eliminare γ, nortriciclenă[149], *52*.

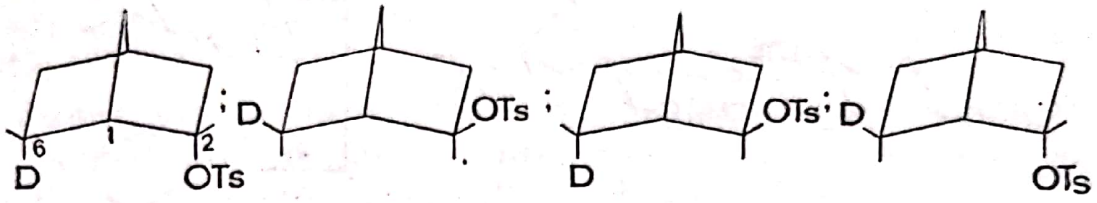


51 *52*

Mecanismul bimolecular, E2, a fost observat tot în reacţia de formare a nortriciclenei, *52*, din tosilaţi de 2-norbornil (*exo* şi *endo*) la tratare cu *t*-butoxid de potasiu în *t*-butanol. Marcarea cu deuteriu a unuia din hidrogenii din poziţia 6 a arătat că eliminarea γ se poate produce din patru conformaţii posibile[150]. Astfel, siste-

[147] C. L. BUMGARDNER, în „J. Org. Chem.“, *29*, 767 (1964).
[148] C. L. BUMGARDNER, în „J. Chem. Comm.“, *1965*, 374.
[149] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, R. HOWE şi E. VOGELFANGER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *87*, 376 (1965).
[150] A. NICKON şi N. H. WERSTIUK, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *89*, 3915, 3917 (1967).

mul celor cinci atomi implicați în eliminarea γ, D—C_6—C_1—C_2—OTs, poate fi în formă de U (*53*), în formă de W (*54*) sau în forma unei seceri S *(sickle)*; în această ultimă aranjare sînt posibile două conformații, *55* și *56*, care diferă între ele prin poziția *exo* sau *endo* a grupei tosil.



U *53* W *54* *exo*-S *55* *endo*-S *56*

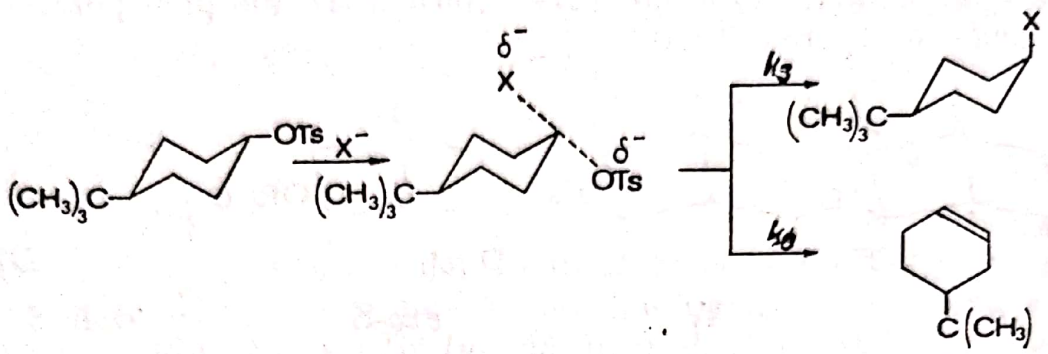
În cazul tosilaților *exo* (*54* și *55*), eliminarea γ decurge cel mai ușor din conformația *exo*-S (*55*), în timp ce la tosilații *endo* (*53* și *56*) eliminarea este foarte favorizată din conformația U (53). În conformația *55*, unghiul diedric format de grupele care se elimină este de aproximativ 180°, iar în conformația *53* acesta este 0°. Rezultă de aici că și în eliminarea γ prin mecanism E2, eliminările decurg cel mai ușor cînd sînt *antiperiplanare* sau *sinperiplanare*.

6. REACȚII DE ELIMINARE PRIN ATACUL BIMOLECULAR AL BAZEI LA ATOMUL DE CARBON (ELIMINĂRI E2C)

Studiind reacția tosilatului de *trans*-4-*t*-butilciclohexil cu ion de halogenură (Cl^-, Br^-, I^-) în acetonă, Winstein, Darwish și Holness[151] constată că pe lîngă produsul de substituție normal rezultă și o alchenă, 4-*t*-butilciclohexena. Avînd în vedere că în această reacție alchena este un produs primar de reacție, că fracția de alchenă depinde de bazicitatea ionului de halogenură în acetonă ($Cl^- > Br^- > I^-$) și că substratul, datorită volumului mare al grupei *t*-butil, se găsește într-o conformație nefavorabilă eliminării directe (conformație *e*, *e*, *57*), autorii admit că cei doi produși de reacție (de substituție și eliminare) rezultă dintr-un

[151] E. WINSTEIN, D. DARWISH și N. J. HOLNESS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 2915 (1956).

intermediar comun, *58*, format prin atacul reactantului la atomul de carbon (*merged substitution and elimination mechanism*).



57 *58*

Mecanisme similare au fost admise şi în alte cazuri de reacţii de substituţie şi eliminare concurente implicînd reactanţi nucleofili puternici dar baze slabe[152,153]. Argumentul cel mai puternic în demonstrarea atacului bimolecular al bazei la atomul de carbon în cursul eliminării este de natură cinetică. Într-adevăr, dacă atacul bazei ar avea loc la atomul de hidrogen, conform relaţiei lui Brönsted[154], ar trebui să se verifice relaţia (34):

$$\lg k_e = \beta p K_a + \text{const.} \qquad (34)$$

în care k_e — constanta vitezei de eliminare, K_a — constanta de bazicitate a reactantului, β — panta dreptei de corelare.

În caz că atacul reactantului se produce la atomul de carbon, ar trebui să se verifice relaţia (53):

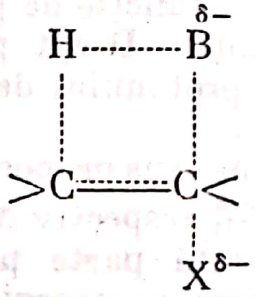
$$\lg k_e = S \lg k_s + \text{const.} \qquad (35)$$

în care k_s — constanta vitezei de substituţie în condiţiile în care are loc eliminarea, S — panta dreptei de corelare.

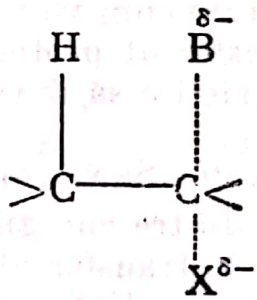
[152] N. H. CROMWELL şi col. în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 230 (1957); *88*, 4489 (1966).
[153] E. L. ELIEL şi R. G. HABER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 1601 (1962).
[154] J. E. LEFFLER, E. GRUNWALD, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley, New York, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

Parker, Winstein şi col.[155] au demonstrat că în cazul reacţiei tosilatului de ciclohexil în acetonă cu o serie de reactanţi (Cl^-, Br^-, I^-, ArS^-, N_3^- etc.) nu se poate verifica decît o relaţie liniară de tip (35). Mai mult, constantele de viteză k_e, la transferarea reacţiei dintr-un dizolvant protic într-un dizolvant aprotic dipolar, variază în acelaşi mod cu constantele de viteză k_s. Valorile coeficienţilor de activitate ai solventului pentru starea de tranziţie ($^{DMF}\gamma_{\neq}^{MeOH}$, vezi p. 167) indică o distribuţie a sarcinii în stare de tranziţie similară stării de tranziţie dintr-o reacţie SN2[156]. În fine, studii mai noi[157] au exclus intervenţia unui intermediar comun în eliminare şi substituţie (de ex. intermediar de tip *58*). Acestea au confirmat însă că bazele slabe, care pot funcţiona însă drept reactanţi nucleofili puternici (de ex. ioni de halogeni, ArS^- etc.), în special în dizolvanţi aprotici dipolari, pot duce la produşi de eliminare printr-o stare de tranziţie, *59*, similară substituţiei SN2, dar totuşi diferită de aceasta, *60*:



59



60

După Parker[158], eliminările bimoleculare, avînd loc prin atacul bazei la carbon, se simbolizează prin E2C; eliminările E2 obişnuite vor fi deci E2H. În principiu, eliminările E2C ar putea interveni în toate tipurile de eliminări (E_α, E_β, E_γ), deşi pînă în prezent nu au fost observate decît în eliminări E_β[159].

[155] A. J. PARKER, M. RUANE, G. BIALE şi S. WINSTEIN în „Tetrahedron Letters", *1968*, 2113.

[156] E. C. F. KO şi A. J. PARKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6447 (1968).

[157] G. BIALE, A. J. PARKER, S. G. SMITH, I. D. R. STEVENS şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 115 (1970).

[158] A. J. PARKER şi col., în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 5049 (1968).

[159] v. şi A. J. PARKER, M. RUANE, D. A. PALMER şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2235 (1972); J. TAKAHASHI şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2235 (1972).

7. PROBLEME

1. Ionul DO^- este o bază de cca. 2 ori mai puternică la 25° decît ionul de HO^-. Cum va varia, într-o eliminare dintr-un substrat $R_2CH—CXR_2$, raportul k_{DO^-}/k_{HO^-} (efect cinetic secundar), în funcţie de gradul de transfer al protonului la bază (DO^- sau HO^-) în starea de tranziţie. Drept puncte caracteristice să se ia un grad de transfer al protonului de 0, 50 şi 100%.

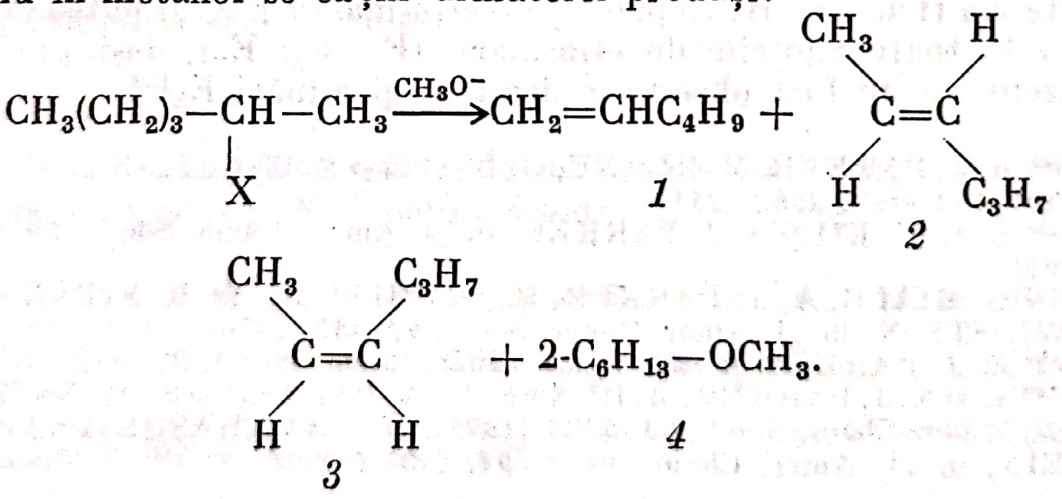
Indicaţie. Se va admite proporţionalitatea constantelor de viteză (k_{DO^-} respectiv k_{HO^-}) cu constantele de bazicitate (K_{DO^-} respectiv K_{HO^-}). Se va considera de asemenea că energia liberă de activare a reacţiei ($\Delta G_D^{\neq}$ respectiv $\Delta G_H^{\neq}$) este proporţională cu gradul de transfer al protonului.

2. În eliminarea β din derivaţi de tipul $R_2CH—CXR_2$ substituţia hidrogenului din β cu deuteriu duce la observarea unui efect izotopic primar (k_H/k_D). Admiţînd că efectul izotopic este determinat numai de diferenţele de energie de punct zero (vezi p. 58) să se arate cum va varia acest efect izotopic în funcţie de gradul de transfer al protonului în starea de tranziţie. Drept puncte caracteristice să se ia un grad de transfer al protonului de 0, 50 şi 100%.

Indicaţie. Se va considera pe de o parte ca mai sus proporţionalitatea dintre energiile libere de activare ($\Delta G_H^{\neq}$ respectiv $\Delta G_D^{\neq}$) şi gradul de transfer al protonului, iar pe de altă parte proporţionalitatea dintre energiile libere de activare şi energiile de rupere a legăturii,

$$\varepsilon_n - \varepsilon_{0,H} \text{ respectiv } \varepsilon_n - \varepsilon_{0,D} \text{ (vezi p. 59).}$$

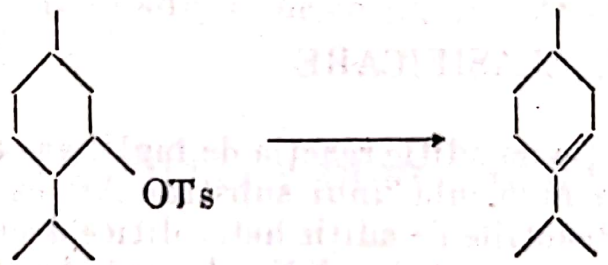
3. În eliminarea β din halogenurile de 2-hexil cu metoxid de sodiu în metanol se obţin următorii produşi:



Notîndu-se cu $\Delta H_i^{\neq}$ și $\Delta S_i^{\neq}$ parametrii de activare ai reacției de formare a unuia dintre compușii de mai sus (indicele i se referă la compușii *1*, *2*, *3* și respectiv *4*) și $\Delta H_X^{\neq}$ și $\Delta S_X^{\neq}$ parametrii de activare globali, se cere: a) variația parametrilor de activare $\Delta H_X^{\neq}$ și $\Delta S_X^{\neq}$ în funcție de natura halogenului (X=F, Cl, Br, I); b) variația entalpiilor de activare $\Delta H_i^{\neq}$ în cazul formării celor 4 produși de reacție; c) ce semnificație dați faptului că pentru

$$X = F,\ \Delta H_2^{\neq} \approx \Delta H_3^{\neq} \text{ și } \Delta H_4^{\neq} \approx \Delta H_2^{\neq}.$$

4. În reacția tosilatului de (+)-neomentil, *5*, alchena formată, *6*, este în partea racemizată. Cum explicați acest fapt.



5 *6*

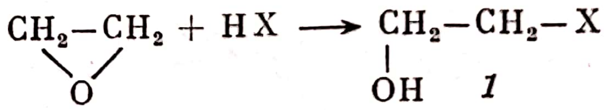
Capitolul IX

Reacții de adiție

1. DEFINIȚIE. CLASIFICARE

Se numește reacție de adiție reacția de înglobare a moleculei unui reactant XY în molecula unui substrat AB cu formarea unui aduct XABY. Reacțiile de adiție heterolitice decurg în mai multe etape, molecula reactantului XY adiționîndu-se la substrat în trepte, ca un ion pozitiv (Y^+) și un ion negativ (X^-). După cum atacul inițial este produs de specia deficitară în electroni (reactant electrofil) sau de specia posedînd o pereche de electroni neparticipanți (reactant nucleofil), reacțiile de adiție se împart în *adiții electrofile* și *adiții nucleofile*.

Trebuie menționat că deși definiția de mai sus poate încadra foarte multe reacții, ca de exemplu *(A)* și *(B)*, totuși, prin reacții de adiție în termenul obișnuit se înțeleg numai reacțiile de tip *(B)*, adică reacțiile în care aductul ia naștere prin modificarea unei legături π.



1 (*A*)

$$CH_2{=}CH_2 + HX \longrightarrow \underset{\textit{2}}{CH_3{-}CH_2{-}X} \qquad (B)$$

Dat fiind caracterul parțial de legătură π a legăturilor C—C din derivații ciclopropanului[1], reacțiile de deschidere a ciclului acestor derivați sînt înrudite cu reacțiile de adiție la dubla legătură olefinică.

[1] W. A. BERNETT, în „J. Chem. Educ.“, *44*, 17 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul electrofil sau nucleofil al unei adiții este determinat în special de natura substratului AB și mai puțin de natura reactantului. Astfel deși hidratarea alchenelor și a compușilor carbonilici implică același reactant, apa, cele două reacții au caractere diferite. Hidratarea alchenelor este o reacție electrofilă, în timp ce hidratarea compușilor carbonilici este o reacție nucleofilă. Reacțiile de adiție electrofilă sînt specifice dublei legături carbon-carbon. Aceasta se datorește faptului că norul de electroni π dintr-o alchenă respinge reactanții nucleofili, dar poate atrage un reactant deficitar în electroni. În dubla legătură carbonilică datorită deplasării electronilor π spre atomul de oxigen, atomul de carbon rămîne parțial descoperit, astfel că atacul nucleofil devine posibil. Din această cauză reacțiile frecvente ale grupei carbonil sînt reacții de adiție nucleofilă urmate uneori de reacții de eliminare.

2. ADIȚII ELECTROFILE LA DUBLA LEGĂTURĂ CARBON-CARBON

Reacțiile de adiție electrofilă la dubla legătură carbon-carbon pot fi împărțite în două mari grupe după natura reactantului[2]. O primă grupă cuprinde adițiile de molecule neutre, X—Y, în care intră adițiile de halogen, clorură de nitrozil, oxizi de azot, derivați ai sulfului, reacțiile de epoxidare etc. O a doua grupă cuprinde toate reacțiile care au drept primă etapă transferul unui proton de la un acid HX la alchenă. Adițiile electrofile, indiferent de natura reactantului, decurg prin intermediari ioni de carbeniu.

Prin natura reactantului și a atomului de carbon care suferă atacul electrofil, adițiile electrofile sînt legate de substituția electrofilă aromatică iar prin natura intermediarilor de reacție (ioni de carbeniu) acestea prezintă trăsături comune cu solvolizele unimoleculare și reacțiile de eliminare E1. Tratarea detaliată a acestor aspecte a fost făcută recent de de la Mare și Bolton[3].

[2] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 646; Ed. a II-a, 1969, p. 946.
[3] P. B. D. de la MARE și R. BOLTON, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

2.1.1. ADIȚII DE HALOGEN

2.1. Natura produșilor de reacție

Adiția halogenilor la dubla legătură olefinică este un proces care decurge în trepte în care intermediar apar ioni de carbeniu. Primele dovezi în sprijinul apariției acestora au fost aduse prin efectuarea adițiilor în prezență de reactanți sau dizolvanți nucleofili[4-11], capabili să capteze ionii de carbeniu formați intermediar și izolarea produșilor de adiție micști, alături de produșii normali.

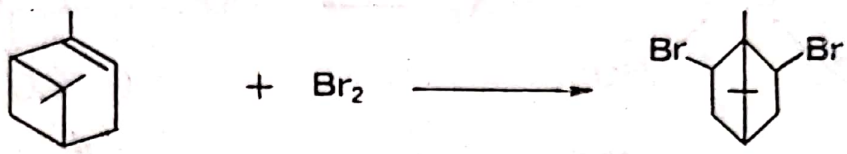
$$R_2C{=}CR_2 + X_2 \rightarrow \underset{3}{R_2\overset{+}{C}{-}CXR_2} \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+\,Br^-} R_2CBr{-}CXR_2 \\ \xrightarrow{+\,Cl^-} R_2CCl{-}CXR_2 \\ \xrightarrow{+\,^-ONO_2} R_2C(ONO_2){-}CXR_2 \\ \xrightarrow{+HOR'} R_2C(OR'){-}CXR_2;\ R' = H,\ \text{alchil, acil} \\ \xrightarrow{+R'OR'} R_2C(OR'){-}CXR_2 + R'Br\ (R' = \text{alchil}) \\ \xrightarrow{+R{-}CN} R_2C(N{=}\overset{+}{C}R){-}CXR_2 \rightarrow \text{produși} \end{cases}$$

X = Br, Cl

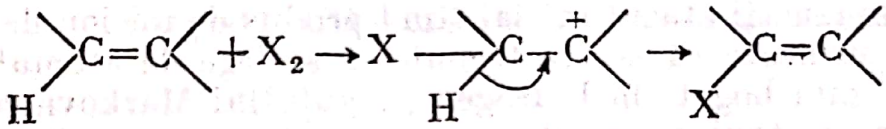
[4] A. W. FRANCIS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *47*, 2340 (1925).
[5] E. M. TERRY și L. EICHELBERGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *47*, 1067 (1925).
[6] E. L. JACKSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *48*, 2166 (1926).
[7] F. C. WEBER, G. F. HENNION și R.R. VOGT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 1457, (1939);
[8] P. D. BARTLETT și D. S. TARBELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *58*, 466 (1936).
[9] D. C. ABBOT și C. L. ARCUS, în „J. Chem. Soc.", *1952*, 2934.
[10] I. G. DINULESCU, M. AVRAM, C. T. JIJOVICI, M. FARCAȘIU și C. D. NENITZESCU, în „Chem. and Ind., **1964**, 840.
[11] T. L. CAIRNS, T. J. GRAHAM, T. L. BARRICK și R. S. SCHREIBER, în „J. Org. Chem.", *17*, 751 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

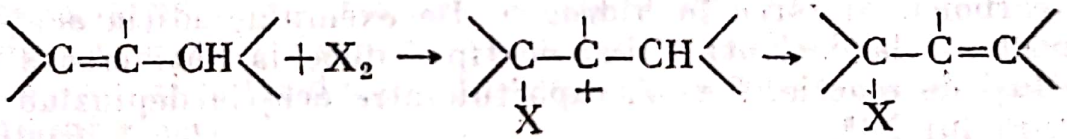
Apariţia ionilor de carbeniu în procesul adiţiei halogenilor este demonstrată şi de alte reacţii caracteristice ionilor de carbeniu. Astfel în adiţia bromului la α-pinen are loc şi o transpoziţie Wagner-Meerwein[12], specifică carbocationului acestui sistem:



Formarea de halogenoalchene[13,14] în reacţiile de adiţie de halogen sprijină intervenţia ionului *3*, din care acestea rezultă printr-o reacţie de eliminare de proton:



3

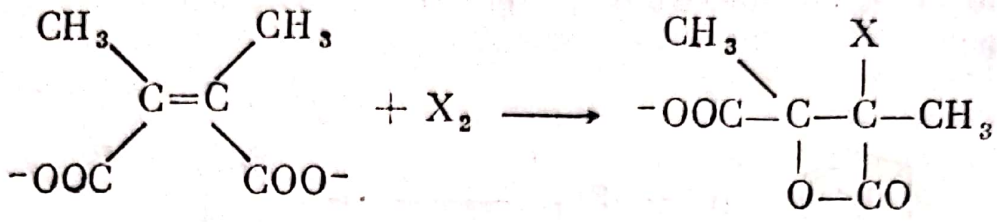


Semnificative sînt de asemenea reacţiile de participare a grupelor vecine[15-18] *(neighbouring groups effect)*, ca de exemplu

[12] O. ASCHAN, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *61*, 42 (1928).
[13] P. PFEIFFER şi R. WIZZINGER, în „Liebigs Ann. Chem.", *461*, 132, (1928).
[14] R. W. TAFT, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 3364 (1948).
[15] P. D. BARTLETT şi D. S. TARBELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 407 (1937).
[16] S. WINSTELN, L. GOODMAN şi R. BOSCHAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 2311 (195 0).
[17] R. T. ARNOLD, M. De MOURA CAMPOS şi K. L. LINDSAY, în J,. Amer. Chem. Soc.", *75*, 1044 (1953).
[18] E. E. van TAMELEN şi M. SCHAMMA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76* 2315 (1954).

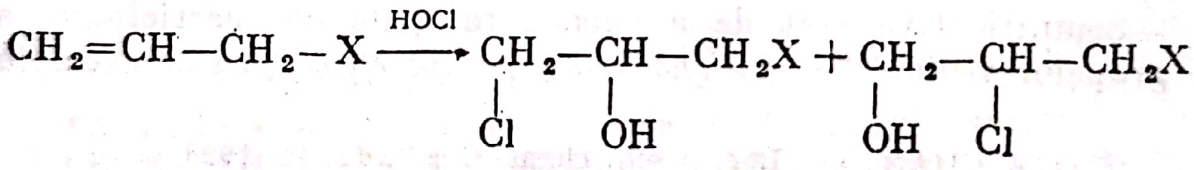
Scanned with OKEN Scanner

formarea β-lactonelor *4* în reacția de adiție a clorului sau bromului la sarea de sodiu a acizilor dimetilmaleic și dimetilfumaric:



4

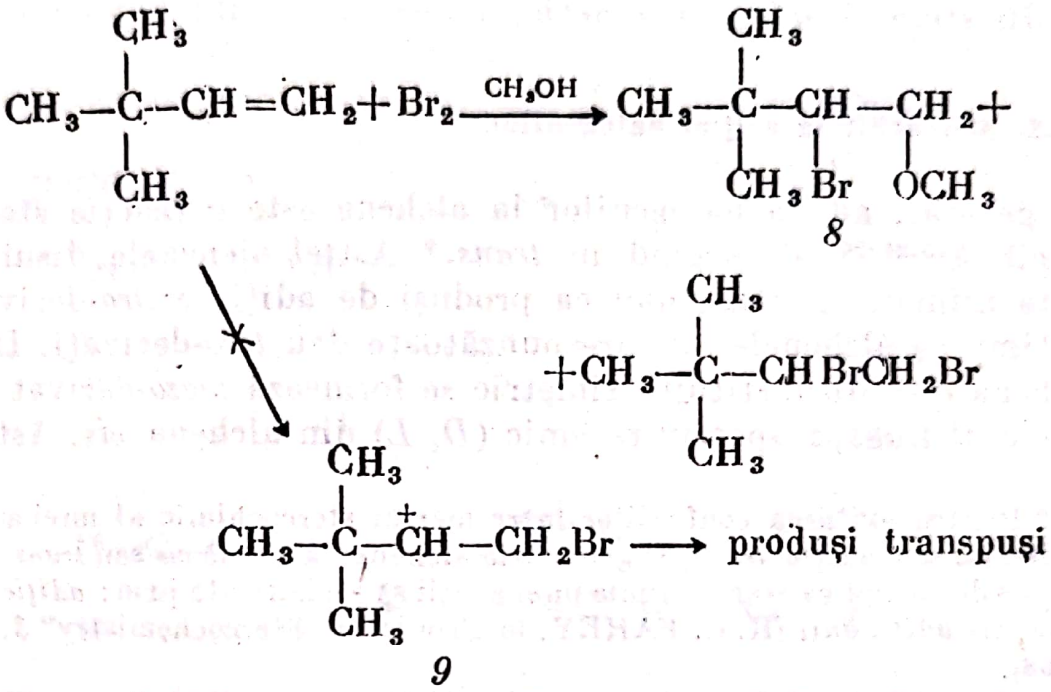
Admiterea ionilor de carbeniu clasici drept singurii intermediari în adiție nu poate explica însă natura tuturor produșilor observați în reacțiile de adiție. Astfel orientarea în adițiile de acizi hipohalogenoși sau în adițiile solvolitice de halogeni nu este întotdeauna cea prezisă de efectele electronice. În aceste reacții atacul inițial fiind produs de un ion de halogen pozitiv, urmează că acesta trebuie să se lege de atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen (regula lui Markovnicoff). În realitate, alături de acest mers normal se constată că atacul electrofilului are loc într-o măsură destul de mare și la atomul de carbon mai sărac în hidrogen. De exemplu, adiția acidului hipocloros la derivați alilici de tip *5* duce la obținerea a doi produși de reacție, *6* și *7*, raportul între aceștia depinzînd de natura lui X[19].



5	*6* (produs normal)	*7* (produs anormal)
X = H	91%	9%
X = OH	70%	30%
X = Cl	30%	70%

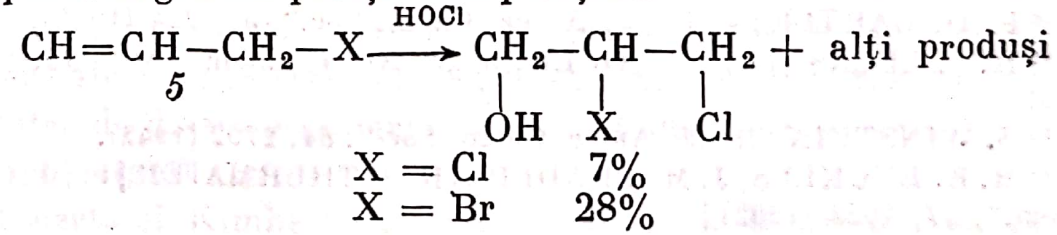
[19] P. B. D. de la MARE și J. G. PRITCHARD, în „J. Chem. Soc.", *1954*, 3910, 3990.

De asemenea în adiția solvolitică a bromului, în metanol la *t*-butiletenă, singurul eter izolat este 2 brom-1-metoxi-3,3-dimetilbutanul, δ^{20}.



De remarcat în această reacție este și faptul că se obțin numai produși cu schelet normal, ceea ce este o indicație că ionul deschis *9*, care ar putea duce la produși de transpoziție, nu este intermediarul reacției.

Mai mult, în adiția de acid hipocloros la derivații alilici *5* în care X este un atom de clor sau brom se constată că grupa X poate migra din poziția 1 în poziția 2[19,21-23].



[20] W. H. PUTERBAUGH și M. S. NEWMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", **79**, 3469 (1957).

[21] B.P.D. de la MARE, P.G. NAYLOR și D.L.H. WILLIAMS, în „Chem. and. Ind.", *1959*, 1020.

[22] P. BALLINGER, P. B. D. de la MARE și D. L. H. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 2467.

[23] B. P. D. de la MARE, P. G. NAYLOR și D. L. H. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1962*, 442.

Acești produși de reacție nu se pot explica numai prin admiterea ionilor de carbeniu clasici ca singurii intermediari. Natura altor intermediari posibili ai adiției a fost elucidată prin studii stereochimice și cinetice.

2.1.2. Stereochimia adiției halogenilor

În general, adiția halogenilor la alchene este o reacție stereospecifică[15,24-36], decurgînd în *trans*.* Astfel alchenele disubstituite asimetric, *trans*, dau ca produși de adiție *eritro*-derivați, în timp ce alchenele *cis* corespunzătoare dau *treo*-derivați. Dacă alchena este disubstituită simetric se formează *mezo*-derivat din izomerul *trans*, respectiv racemic (*D*, *L*) din alchena *cis*. Astfel,

* Pentru evitarea confuziilor între mersul stereochimic al unei adiții (adiție *cis* sau adiție *trans*) și geometria alchenei (alchenă *cis* sau *trans*), s-a propus de curînd ca stereochimia unei adiții să fie indicată prin: *adiție sin*, respectiv *adiție anti* (R. C. FAHEY, în „Topics în Stereochemistry" *3*, 237 (1968).

[24] B. HOLMBERG în „Svensk Kemisk Tidskrift", *1912*, 5; cf. „Chem. Zentr, *1912*, II. 1932.

[25] A. McKENZIE, în „J. Chem. Soc.", *101*, 1196 (1912); cf. „Chem. Zentr.", *1912*, II, 1101.

[26] A. MICHAEL, în „J. prakt. Chem.", *46*, 209 (1892), 52, 344 (1893).

[27] R. FITTIG, P. KRUSEMARK, în „Liebigs Ann. Chem.", *206*, 2 (1881). W. R. VAUGHAN și K.M. MILTON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*,5497 (1951).

[28] P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *57*, 224 (1935).

[29] H. J. LUCAS și C. W. GOULD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *63*, 2541 (1941).

[30] S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *64*, 2792 (1942).

[31] R. E. BUCKLES, J. M. BRADER și R. J. THURMAIER, în „J. Org. Chem.", *27*, 4523 (1962).

[32] J. G. TRAYMHAM, în „J. Chem. Educ.", *1963*, 392.

[33] R. C. FAHEY și C. SCHUBERT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87* 5172 (1965).

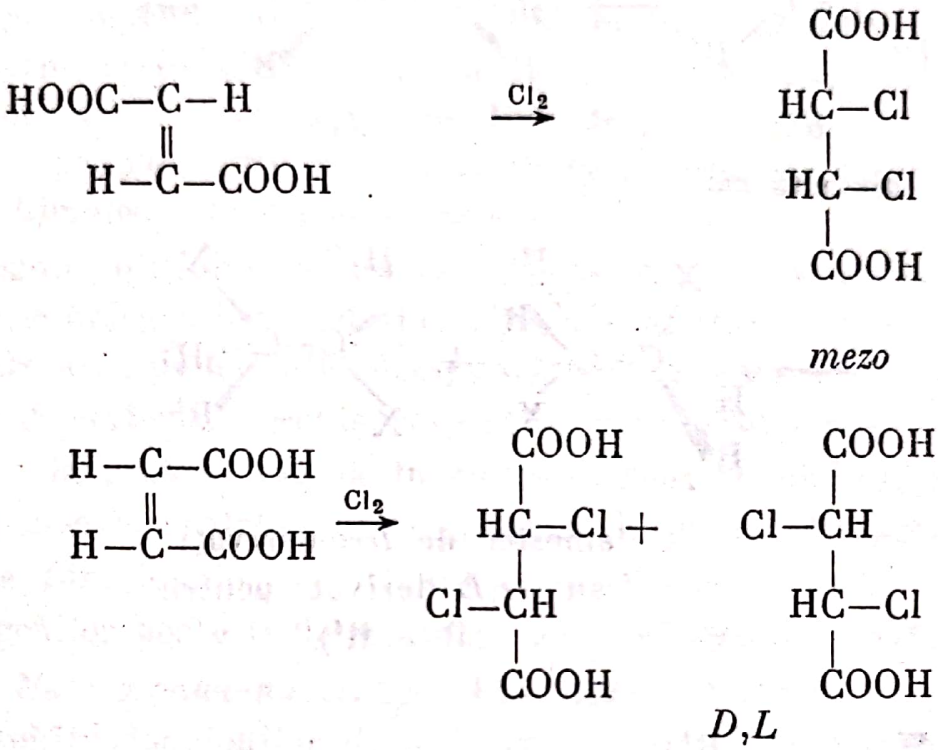
[34] M.L. POUTSMA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2161, 2172, 4285 (1965).

[35] R. C. FAHEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4681 (1966).

[36] J. H. ROLSTON și K. YATES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1477 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

acizii fumaric şi maleic dau la tratare cu clor doi acizi diclor-succinici diferiţi[24,25]. Din acid fumaric se obţine un acid inactiv prin compensaţie intramoleculară *(mezo)*, iar din acid maleic un acid scindabil în enantiomeri.

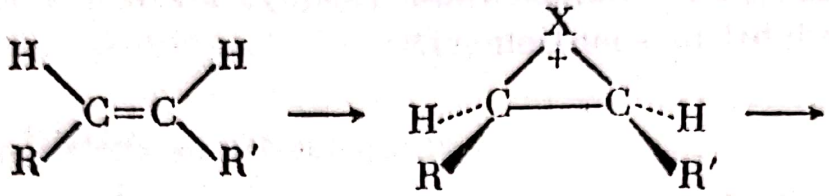


Adiţia preponderentă *trans* nu putea fi explicată prin formarea unui ion de carbeniu deschis, *3*, în care în jurul legăturii $C_\alpha—C_\beta$ poate exista rotaţie liberă. În această situaţie, indiferent de natura alchenei iniţiale (*cis* sau *trans*), ar trebui să rezulte acelaşi amestec de diastereoizomeri, în care să predomine stereoizomerul cel mai stabil (*eritro* sau *mezo*).

Roberts şi Kimball[37] au arătat că stereochimia adiţiei poate fi explicată dacă se admite formarea unui ion de haloniu ciclic, *11*, în care configuraţia iniţială a alchenei este îngheţată (privind stabilitatea ionilor de haloniu, v. pag. 218). Atacul ulterior al

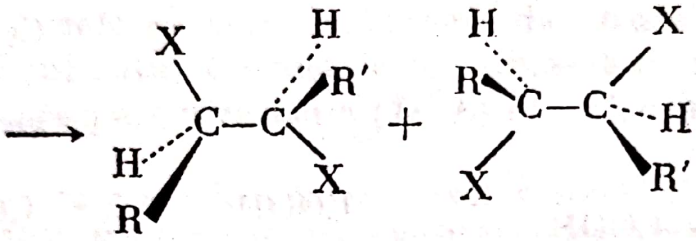
[37] I. ROBERTS şi G. E. KIMBALL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 947 (1937).

ionului de halogen este un atac nucleofil obișnuit care are loc cu inversia configurației. Rezultatul global va fi adiție *trans*:

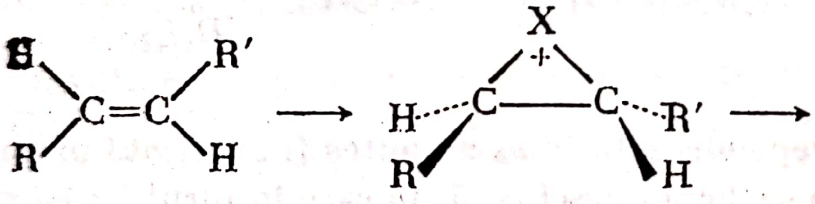


10a *11a*

alchenă *cis*

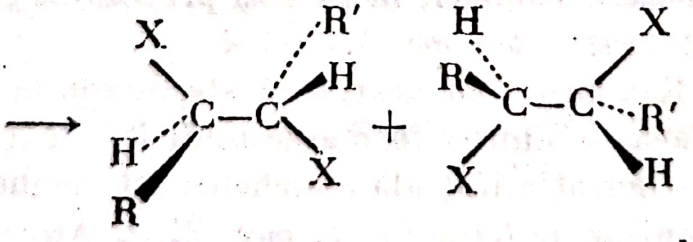


amestec de *treo*-derivați
(sau *D,L*-derivat pentru
R = R′)



10b *11b*

alchenă *trans*



amestec de *eritro*-derivați
(sau *mezo*-derivat pentru
R = R′)

Scanned with OKEN Scanner

Propunerea lui Roberts şi Kimball constituie primul exemplu de admitere a unor ioni neclasici (cu punte) pentru explicarea mersului stereochimic al unei reacţii chimice. Acest ion explică nu numai mersul stereochimic, dar şi orientarea anormală observată la derivaţii de tip alilic *5*, migrările de halogen din aceşti derivaţi precum şi lipsa transpoziţiei în formarea eterului *8*. Conform acestui mecanism, etapa a doua fiind o deplasare nucleofilă normală, atacul se va produce de preferinţă la atomul de carbon primar, similar cu deschiderea ciclului epoxidic în reacţiile bimoleculare ale acestuia[38].

Regula adiţiei *trans* nu este respectată cu stricteţe decît în adiţiile halogenilor la etilenele *10*, disubstituite cu grupe alchil, la care ionii de haloniu corespunzători, *11*, sînt mai stabili decît ionii de carbeniu deschişi respectivi. Se cunosc numeroase excepţii de la această regulă în cazul alchenelor ciclice, biciclice, arilalchenelor, alchenelor conţinînd drept substituenţi diverse grupe funcţionale etc. O stereospecificitate redusă în adiţia halogenilor poate fi determinată de următorii factori*:

a. *Natura halogenului.* Este bine cunoscut faptul (vezi p. 218) că stabilitatea ionilor de haloniu în funcţie de natura halogenului scade în ordinea I > Br > Cl. Rezultă de aici că stereospecificitatea cea mai redusă este de aşteptat să se observe în adiţiile de clor, în timp ce în adiţiile de brom sau iod regula adiţiei *trans* să fie mai bine respectată. Un exemplu în acest sens îl constituie adiţia clorului şi bromului la acenaftilen[39], *12*. Astfel, în adiţia clorului, singurul aduct izolat (în proporţie

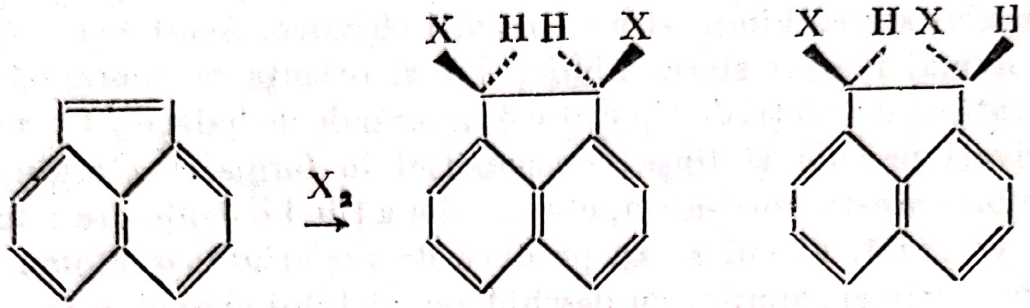
* Factorii care vor fi enunţaţi sînt strîns legaţi de mecanismul electrofil al reacţiei. O stereospecificitate redusă poate fi observată şi dacă reacţia este însoţită de un proces homolitic sau dacă este urmată de reacţii de deplasare a halogenului intrat în moleculă.

[38] D. SWERN, în „Organic Reactions", *7*, 378 (1953).

[39] S. J. CRISTOL, F. R. STERMITZ şi P. S. RAMEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 4939 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

de cca. 30%) este *cis*-1,2-dicloracenaften: adiția bromului duce la obținerea de *trans*-1,2-dibromacenaften:

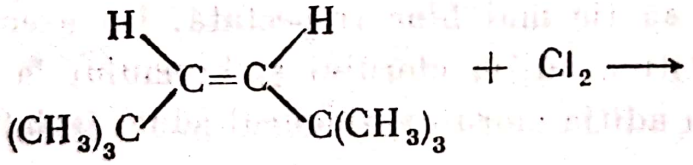


12
X=Cl
X=Br

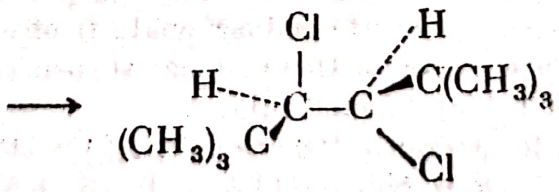
aduct *cis*
~30% (singurul produs izolat)
—

aduct *trans*
—
50% (singurul produs izolat)

b. *Natura alchenei*. Ionul de haloniu *11a*, derivînd de la o *cis*-alchenă, este mai puțin stabil decît ionul de haloniu *11b*, derivînd de la o *trans*-alchenă, datorită respingerii între cele două grupe voluminoase vecine din izomerul *cis*. Rezultă că între cele două alchene stereoizomere *(cis* și *trans)* alchena *trans* trebuie să prezinte în reacțiile de adiție stereospecificitatea cea mai înaltă. Cele arătate la punctele *a* și *b* nu sînt valabile în cazul alchenelor simple. Într-adevăr, după cum a arătat Fahey[35], adiția clorului la *cis*-di-*t*-butiletenă, *13*, care deși este un substrat nefavorabil unei adiții *trans* atît din punctul de vedere al naturii halogenului cît și al respingerii dintre grupele vecine, duce numai la diclor-derivatul *14*, rezultat printr-o adiție *trans*:



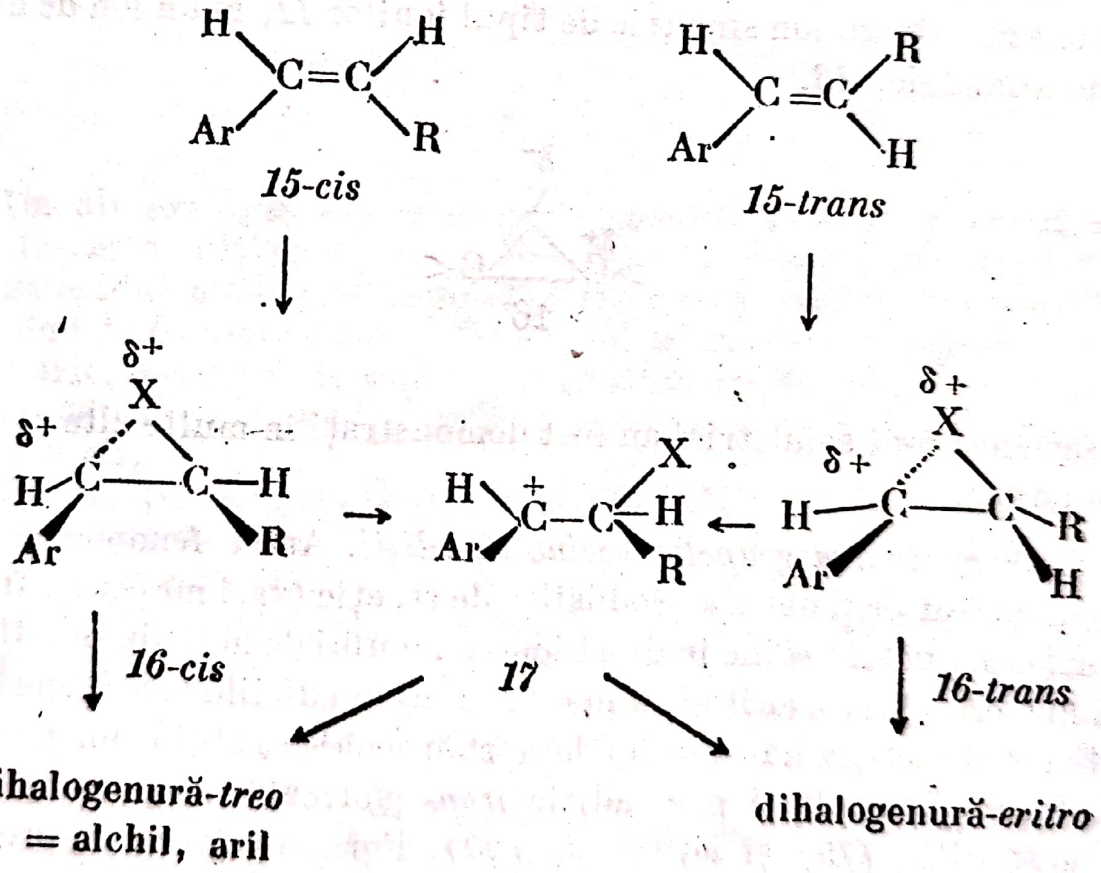
13



14 (unul dintre enantiomeri)

c. *Stabilitatea relativă a ionilor de haloniu şi carbeniu*

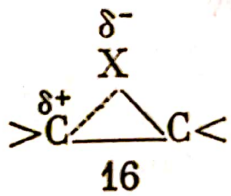
Dacă ionul de carbeniu β-halogenat este stabilizat prin conjugare, acesta poate deveni mai stabil decît ionul de haloniu corespunzător. În acest caz produşii de reacţie pot rezulta din ionul de carbeniu, ceea ce duce la obţinerea aceluiaşi amestec de aducţi stereoizomeri din cele două alchene stereoizomere (*cis* şi *trans*). O asemenea situaţie intervine în anumite condiţii în adiţiile la stireni şi stilbeni substituiţi în nucleul aromatic[31,33,36] ai căror ioni de carbeniu corespunzători sînt de tip benzilic, *17*. Astfel, în dizolvanţi cu polaritate mare, cele două alchene stereoizomere, *15*, dau naştere practic aceluiaşi amestec de *treo* şi *eritro* derivaţi. În dizolvanţi cu polaritate mică şi concentraţie mare de ioni halogenură, X^-, adiţia este stereospecifică, *trans*-alchena ducînd la dihalogenura *eritro*, iar *cis*-alchena la dihalogenura *treo*.



Aceste fapte arată că iniţial rezultă ioni de haloniu. Concentraţia mare a ionilor de halogenură şi polaritatea mică a dizolvantului vor favoriza atacul direct la ionii de haloniu, ceea ce se va reflecta

într-o stereospecificitate mare a adiției atît la izomerul *cis*, cît și la *trans* (adiție *trans* la ambii izomeri). Concentrația mică a ionilor de halogenură, cît și polaritatea mare a dizolvantului permit deschiderea ionilor de haloniu, *16*, cu formarea aceluiași ion de carbeniu deschis, *17*, din cele două alchene stereoizomere. Acest mers al reacției duce la un amestec de *treo* și *eritro*-derivați a căror proporție nu va depinde de geometria alchenei. Întrucît ionul de carbeniu *17* formează, de preferință, dihalogenura *eritro* (forma cea mai stabilă), în aceste condiții de reacție, stereospecificitatea adiției (adiție *trans*) va scădea la alchena *cis* și nu va varia la alchena *trans*.

Rezultatele cinetice (vezi mai departe) indică de asemenea faptul că ionul de haloniu implicat în adițiile de halogeni la arilalchene nu este un ion simetric de tipul ionilor *11*, ci un ion de haloniu asimetric, *16*.



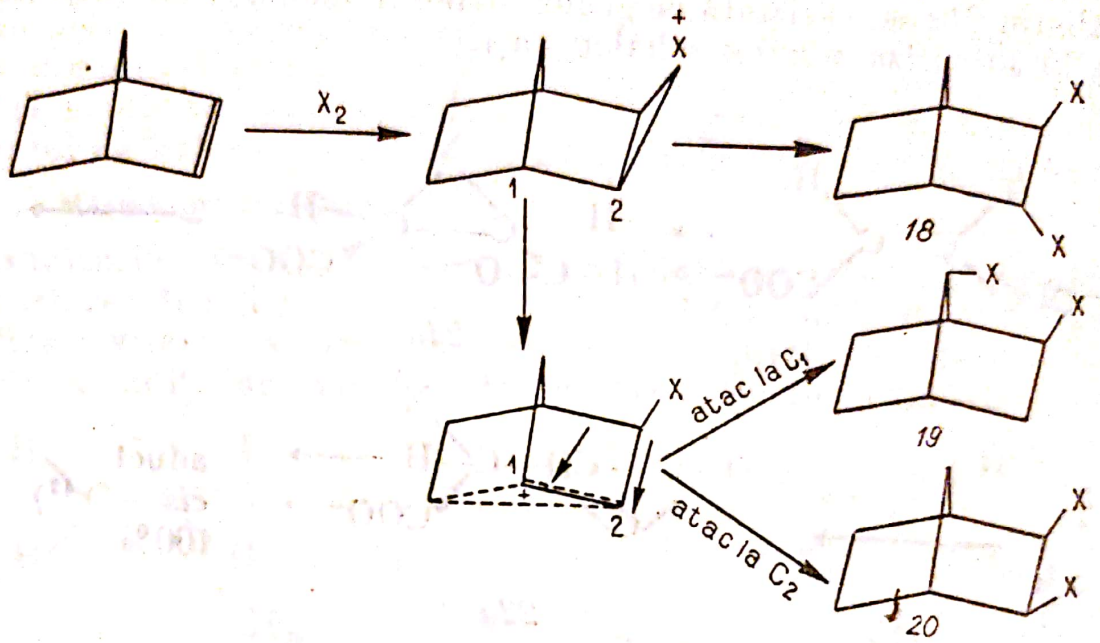
16

Asemenea ioni asimetrici au fost demonstrați în multe alte reacții de adiție.

d. *Participarea grupelor vecine în adiții*. Acest fenomen a fost demonstrat prin natura produșilor de reacție (vezi mai sus). Intervenția grupelor vecine în deschiderea ionului de haloniu se reflectă și în stereochimia adiției, cum este cazul în adițiile la alchene biciclice[40]. În adiția halogenilor la norbornenă[41] se obține un amestec de produși rezultați prin adiție *trans* normală *(18)*, adiție cu transpoziție *(19)* și adiție *cis (20)*. Formarea acestor produși

[40] T. G. TRAYLOR, în „Accounts Chem. Res.", *2*, 153 (1969).
[41] J. D. ROBERTS, F. O. JOHNSON și R. A. CARBONI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 5692 (1954).

se explică[40] prin intervenţia legăturii $C_2—C_1$ în procesul de desfacere a ionului de haloniu.



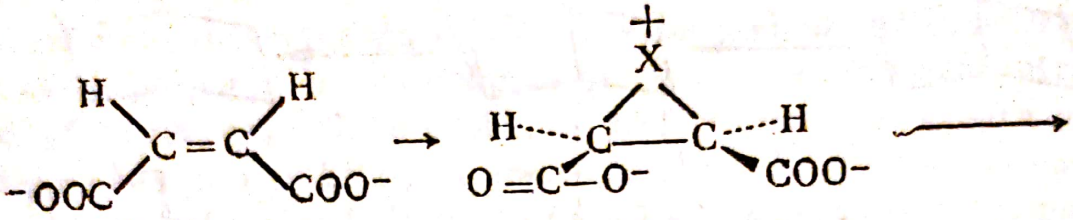
Un alt exemplu de participare care să schimbe stereochimia adiţiei este adiţia clorului şi bromului la maleatul de sodiu[3,42,43]. Deşi acidul maleic adiţionează halogenii stereospecific *trans*[26,27], ducînd la formarea unor aducţi diferiţi de cei formaţi de acidul fumaric, maleatul de sodiu formează un produs de adiţie identic cu produsul principal al adiţiei la fumaratul de sodiu, printr-o adiţie *cis*.

Explicaţia dată de Roberts şi Kimball[37] şi acceptată ulterior este că respingerea celor două sarcini negative în ionul de haloniu *21a* este atît de mare, încît acesta se deschide într-un ion de carbeniu care suferă apoi rotaţie liberă cu 180°, pentru a duce grupele $—COO^-$ în poziţia cea mai depărtată posibilă. Întrucît reacţia decurge cu o înaltă stereospecificitate (adiţie *cis* 100%), această interpretare duce la concluzia că ionul de carbeniu deschis este un ion stabil. Nu există însă nici un motiv pentru care un asemenea ion să fie mai stabil decît ionii derivînd de la alchenele simple. Pe de altă parte, fenomenul nu este general, derivaţii acidului

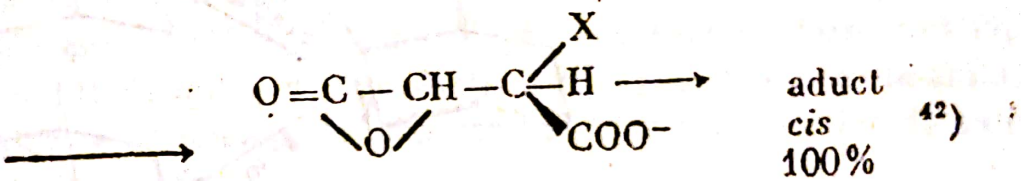
[42] R. KUHN şi E. EBEL, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *58*, 919 (1925).
[43] F. BADEA, Disertaţie, Inst. politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej". Bucureşti, 1964.

maleic substituiţi cu grupe metil, ca acidul citraconic şi dimetilmaleic, nu dau produşi de adiţie *cis* în condiţii similare.

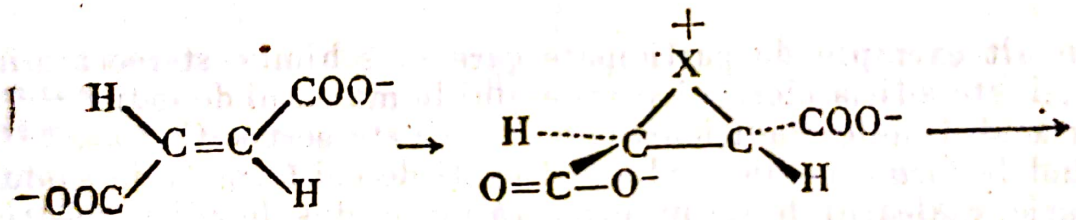
Cea mai plauzibilă interpretare este că desfacerea ionului de haloniu *21a* este asistată de grupa carboxil vecină, în acelaşi mod ca în solvoliza acizilor α-halogenaţi.



21a

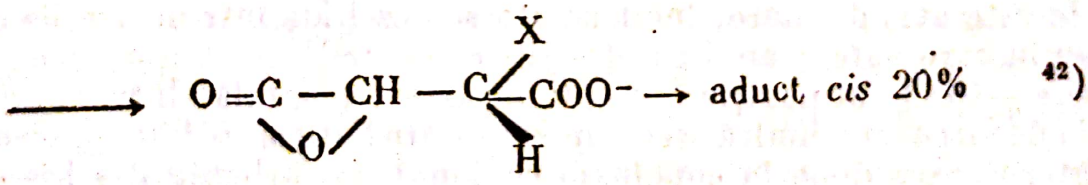


22a



21b

aduct *trans* (80%)



22b

Ionul de haloniu *21a* provenind din maleatul de sodiu fiind nestabil se va transforma integral în α-lactona *22a*, din care va rezulta produsul de adiţie *cis*. Ionul de haloniu *21b*, corespunzător fumaratului de sodiu, fiind mai stabil, va putea reacţiona înainte de a trece în lactona *22b*, astfel că produsul de adiţie va fi un

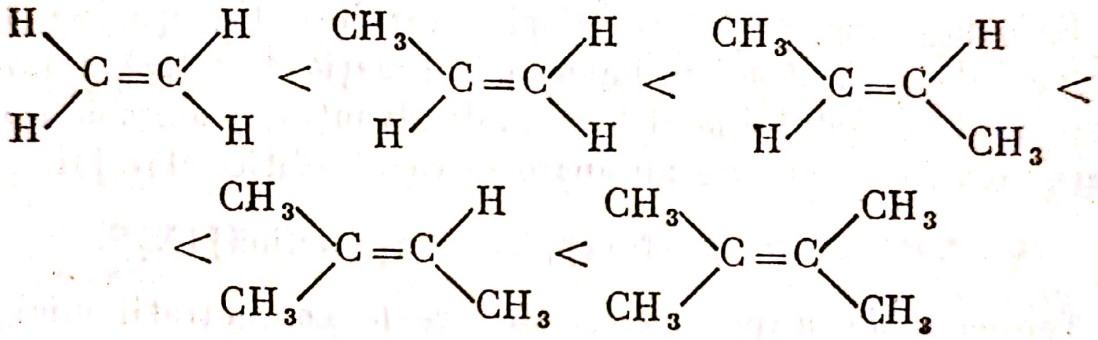
aduct *trans*, identic cu aductul *cis* obținut în adiția la maleatul de sodiu. Într-o mică măsură ionul de haloniu *21b* se transformă în lactona *22b*, astfel că stereospecificitatea adiției *trans* la fumaratul de sodiu nu este 100%.

În sprijinul acestei interpretări este și formarea β-lactonei *4* din dimetilmaleatul de sodiu. Prezența grupelor metil favorizează printr-un efect steric asistența carboxilului în desfacerea ionului de haloniu, prin atacul acestuia în poziția β și nu în α.

2.1.3. Măsurători cinetice]

Măsurătorile cinetice au stabilit caracterul electrofil al adițiilor, natura reactanților și tipul de intermediari implicați în adiție.

Reactivitatea alchenelor[34,44,51] demonstrează caracterul electrofil al adițiilor. Vitezele de reacție cresc în ordinea:



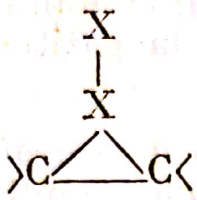
în acord cu creșterea nucleofilicității alchenelor respective.

Forma ecuațiilor de viteză a arătat că speciile electrofile implicate în adiții sînt aceleași ca și în substituția aromatică electrofilă, adică, X_2, XOH, XOY (Y=alt atom de halogen sau alt rest anionic), $\overset{+}{X}OH_2$, X^+ etc.

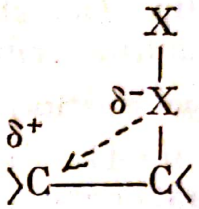
[44] Literatura mai veche citată de P. B. D de la MARE, în „Quart. Rev.", *3*, 126 (1949).
[45] J. E. DUBOIS și G. MOUVIER, în „Tetrahedron Letters", *1963*, 1325
[46] J. E. DUBOIS și G. BARBIER, în „Tetrahedron Letters", *1965*, 1217.
[47] J. E. DUBOIS și W. V. WRIGHT, în „Tetrahedron Letters", *1967*, 3101.
[48] M. L. POUTSMA și J. L. KARTCH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6595, (1967).
[49] J. E. DUBOIS, P. ALCAIS, G. BARMER și R. UZAN, în „Bull. Soc. chim. France", *1968*, 605, 611, 617.
[50] J. H. PINCOCK și K. YATES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 5643 (1968).
[51] J. H. ROLSTON și K. YATES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1483 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia de viteză a atras atenţia, de asemenea, asupra existenţei şi a unui alt tip de intermediari, anume complecşii π, *23*, care intervin în adiţiile de halogen molecular[44] (reactant X_2). Ca şi ionii de haloniu, aceştia pot fi simetrici, *23a*, sau asimetrici, *23b*.



23a

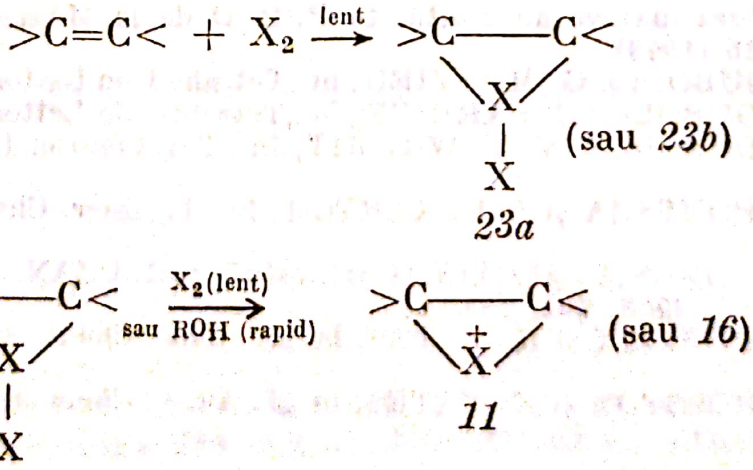


23b

Existenţa acestor intermediari a rezultat din apariţia unui termen de ordinul doi în halogen în ecuaţia de viteză a adiţiei bromului sau iodului la alchene în dizolvanţi cu putere de solvatare mică, termen care nu apare în cazul adiţiei clorului.

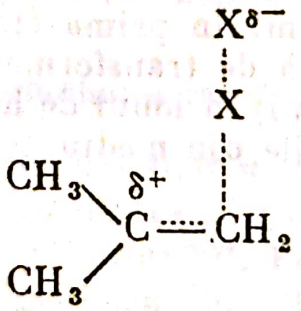
$$\text{Viteza} = k_2\,[\text{olefină}]\,[X_2] + k_3\,[\text{olefină}]\,[X_2]^2. \qquad (1)$$

Termenul de ordin superior dispare la concentraţii mici de halogen[44,50,51] sau la utilizarea dizolvanţilor cu putere de solvatare mare. Interpretarea acestor rezultate[44] este că în atacul halogenului la alchene se formează un complex π, *23*, care, pentru a putea reacţiona, se transformă într-un ion de haloniu *(11* sau *16)* prin expulzarea unui ion de halogen.

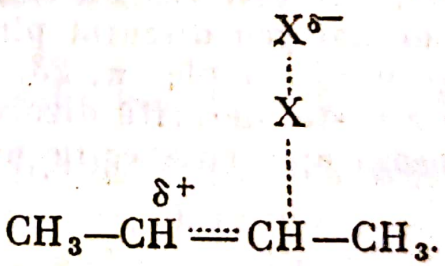


În dizolvanți cu putere de solvatare bună (ROH) etapa determinantă de viteză este formarea complexului π; ecuația de viteză (1) va conține numai primul termen. În dizolvanți cu putere de solvatare mică pentru anioni, expulzarea anionului X^- devine etapă lentă. Dacă concentrația halogenului este suficient de mare, ionizarea este realizată de o a doua moleculă de halogen, ionul de halogen eliminîndu-se sub formă de ion de trihalogenură, X_3^-. În acest caz ecuația de viteză ia forma (1). Ionul de triclorură, Cl_3^-, fiind mult mai puțin stabil decît ionii de tribromură sau triiodură, molecula de clor nu poate ușura expulzarea unui ion de clor dintr-un complex π *(23)*; din această cauză ecuațiile de viteză ale adiției clorului nu conțin termeni de ordin superior.

Complecșii π simetrici, *23a*, au fost identificați în adițiile halogenilor la polimetiletene[45,47,48]. Vitezele adițiilor la aceste alchene depind de numărul grupelor metil și nu de orientarea acestor grupe. Astfel, *cis* și *trans*-2-butenele se clorurează practic cu aceeași viteză ca izobutena[48]. Dacă complexul π ar fi asimetric, izobutena ar trebui să reacționeze mult mai rapid, sarcina incipientă fiind mai bine stabilizată în *24a* decît în *24b*:



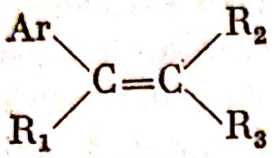
24a



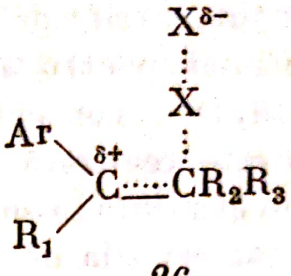
24b

Complecșii π asimetrici, *23b*, și ionii de haloniu asimetrici, *16*, par a interveni însă în adițiile halogenilor la ariletene. Astfel viteza de adiție a bromului la stireni (*25*, $R_1 = R_2 = R_3 = H$) crește prin înlocuirea atomilor de hidrogen din catena laterală cu grupe metil. Această creștere este mare dacă se înlocuiește hidrogenul din α (*25*, $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$) și nesemnifi-

cativă dacă se înlocuieşte hidrogenul din β (*25*, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$):



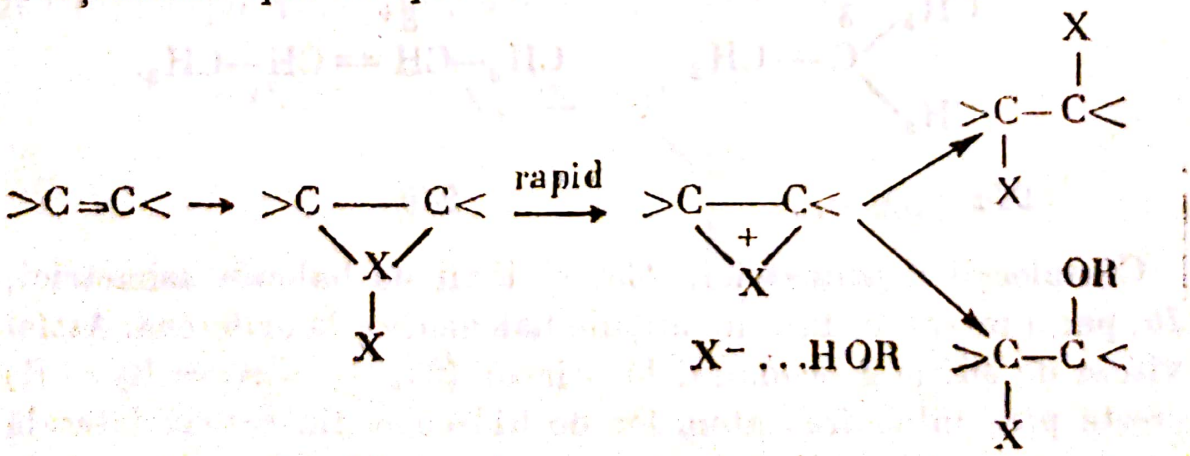
25



26

Spre deosebire de cazul alchenelor simple, viteza de reacţie depinde în acest caz nu numai de numărul grupelor metil, dar şi de orientarea acestor grupe. Rezultă că în intermediarul de reacţie, atomul de carbon benzilic capătă o sarcină parţial pozitivă (*26*). Mai mult, vitezele de adiţie a bromului în acid acetic la stireni substituiţi în nucleu se corelează cu parametrii ρ^+— Brown, constanta de reacţie ρ avînd o valoare negativă mare ($\rho = -4{,}2$), ceea ce indică de asemenea un caracter benzilic pronunţat al stării de tranziţie în adiţiile la aceşti derivaţi[50].

Adiţiile de acizi hipohalogenoşi. Halohidrinele şi derivaţii funcţionali ai acestora pot rezulta prin adiţie de halogen molecular (reactant X_2) în dizolvanţi hidroxilici. Mecanismul formării halohidrinelor în acest caz nu este esenţial diferit de mecanismul adiţiei de halogen discutat pînă acum. În prima etapă are loc formarea unui complex π, *23*, urmată de transformarea (rapidă de data aceasta, datorită dizolvantului) în ionul de haloniu care reacţionează apoi cu speciile nucleofile din mediu.



23 *11*

R = H alchil, aril

Formarea halohidrinei sau a derivaților funcționali ai acesteai va concura cu formarea dihalogenurii. Interesant este faptul că, în aceste reacții concurente, adiția solvolitică decurge practic 100% *trans* chiar în cazul în care formarea dihalogenurii este mai puțin stereospecifică[36]. Acest mers stereochimic indică faptul că moleculele de dizolvant implicate în transformarea complexului π, *23*, în ionul de haloniu, *11*, pot reacționa imediat cu ionul de haloniu, înainte ca acesta să aibă timp să treacă în ionul de carbeniu deschis.

Halohidrinele pot rezulta și prin adiție de acid hipohalogenos în condiții în care prezența ionilor de halogenură să fie exclusă[19, 21-23] (de ex. HOCl în soluție de $HClO_4$ și prezență de $AgClO_4$). În aceste condiții speciile electrofile pot fi X^+, $X\overset{+}{O}H_2$ sau X_2O. Asemenea specii, mult mai electrofile decît molecula de halogen, polarizează mai puternic dubla legătură a alchenei, ceea ce poate determina formarea unui complex π orientat din care să rezulte un ion de haloniu asimetric, *16*. Acești intermediari au fost propuși în reacțiile de adiție ale acizilor hipohalogenoși la derivați alilici de tip *5* de către de la Mare și col.[19,21,23].

2.1.4. Reversibilitatea reacțiilor de adiție. Izolarea de intermediari

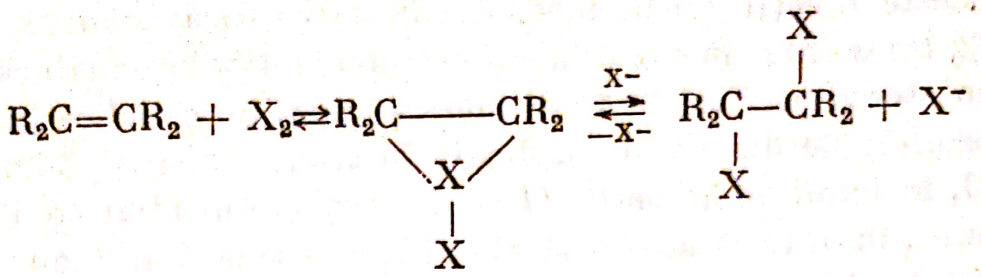
Formarea complecșilor π în reacțiile de adiție este demonstrată și de reversibilitatea adiției halogenilor, observată în cazul iodului[52,53] și bromului[43,54]. Formarea alchenelor din diiod derivați cu ioni de iod[53] sau din dibromderivați cu ioni de brom[43,54], precum și dependența poziției echilibrului de stabilitatea ionilor de trihalogenură corespunzători indică un mecanism comun în adiția halogenilor la alchene și în eliminarea din dihalogenode-

[52] N. J. BYTHELL și P. W. ROBERTSON, în „J. Chem. Soc.", *1938*, 179.

[53] J. HINE și W. H. BRADER Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 361 (1955).

[54] F. BADEA, T. CONSTANTINESCU, A. JUVARA și C. D. NENITZESCU, în „Liebigs Ann. Chem.", *706*, 20 (1967).

rivați cu ioni de halogen. Acest mecanism nu poate fi altul decît cel care admite formarea de complecși π.



$$X_2 + X^- \rightleftharpoons X_3^-.$$

Ionii de haloniu au putut fi obținuți în soluții de SbF_5 la temperaturi joase (—78°) și identificați prin tehnica RMN[55-58], care a permis și demonstrarea că acești ioni sînt mai stabili decît ionii de carbeniu corespunzători. Deși admiterea ionilor de haloniu pe un material experimental sărac a apărut la un moment dat hazardată[32], existența lor în adiții sau substituții este astăzi certă.

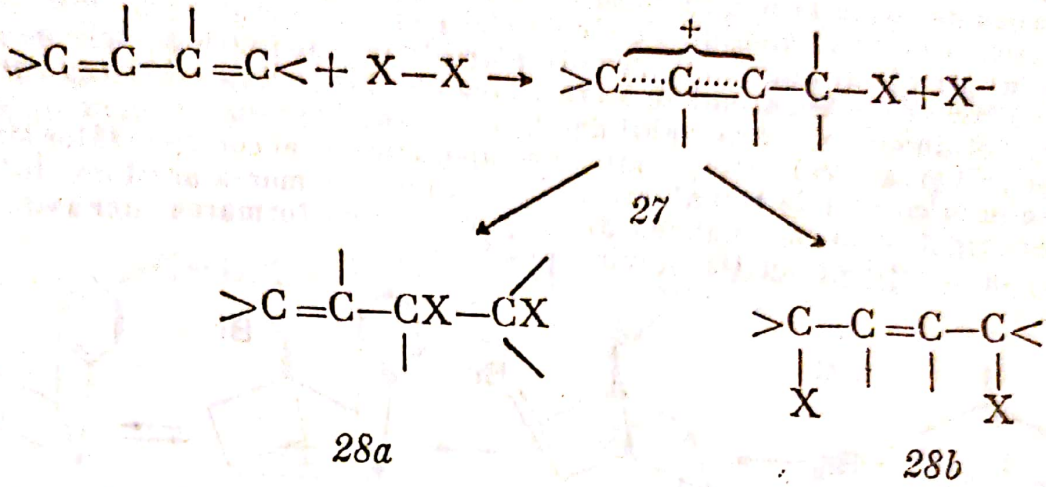
În concluzie, adițiile halogenilor la alchene nu decurg printr-un singur intermediar de reacție. Reacțiile implică complecși π și ioni de haloniu simetrici (*23a* și *11*), complecși π și ioni de haloniu asimetrici (*23b* și *16*), aflați în echilibru cu ionii de carbeniu deschiși, *3*.

2.1.5. Adițiile de halogen la diene

Se știe că halogenii se pot adiționa la diene atît la una din dublele legături, adiție 1—2, cît și la capetele sistemului, adiție 1—4[59]. Această comportare este ușor de înțeles dacă se ține seama de

[55] G. A. OLAH și J. M. BOLLINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 4744 (1967).
[56] G. A. OLAH și J. M. BOLLINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 947, 2587, 6988 (1968).
[57] G. A. OLAH și P. E. PETERSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4675 (1968).
[58] G. A. OLAH și J. R. De MEMBER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 2113 (1969).
[59] J. THIELE, în „Liebigs Ann. Chem.", *306*, 87 (1899).

formarea intermediară a unor ioni alilici, *27*, capabili să reacționeze cu nucleofilul atît în poziția 2, cît și în poziția 4:

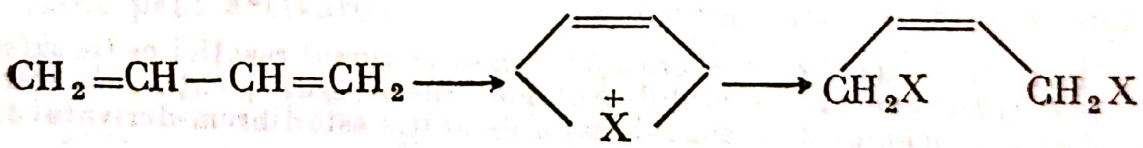


27

28a *28b*

Proporția între aductul 1—2 (*28a*) și aductul 1—4 (*28b*) poate fi apreciată prin calcul mecanic cuantic. În acest scop se determină densitățile de sarcină (ξ) în pozițiile 2 și 4, considerîndu-se și efectele electronice ale substituenților din sistemul alilic *27*[60].

Se pune întrebarea dacă atacul halogenului la dienă nu ar putea da naștere unui ion de haloniu cu un ciclu de cinci atomi (*29*):



29 *30*

Adoptarea unui asemenea mers al reacției ar fi de așteptat să ducă la un derivat de *cis*-2-butenă, *30*. Mislow și col. au demonstrat că atît în adiția clorului[61], cît și în adiția bromului[62] nu se formează derivați de *cis*-2-butenă, ceea ce exclude intervenția ionilor de haloniu *29*.

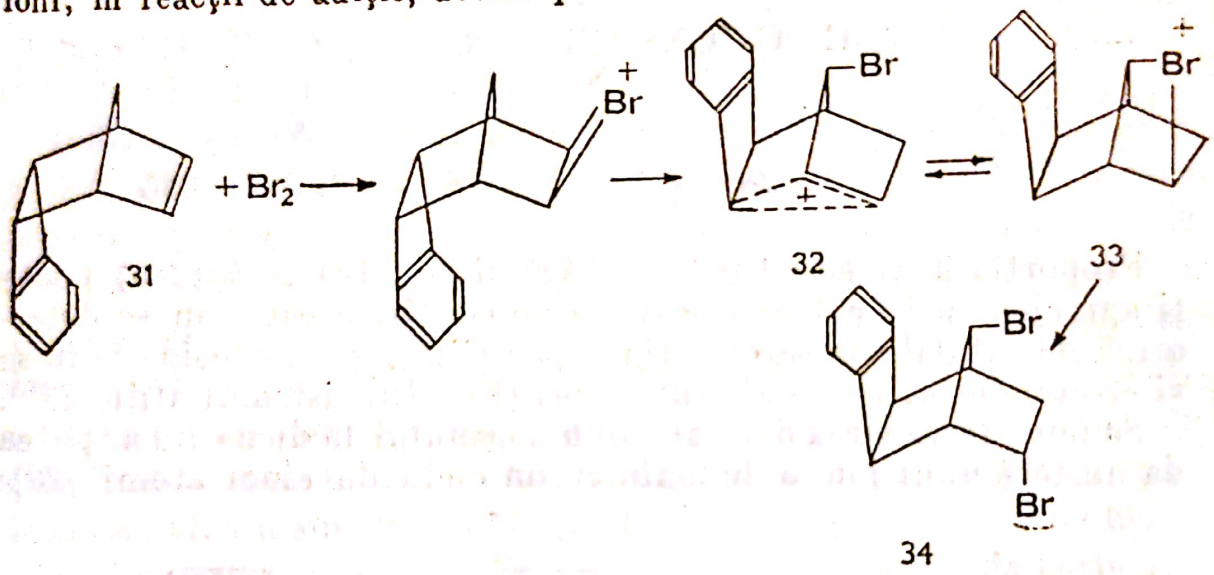
[60] A. STREITWIESER, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, New York, 1961, p. 379.

[61] K. MISLOW și H. M. HELLMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 244 (1951).

[62] H. M. HELLMAN, J. M. HELLMAN și K. MISLOW, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 1175 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

Ioni de haloniu cu ciclu de cinci atomi au fost de curînd identificaţi de Peterson şi col.[63,64] în solvolizele unor substrate adecvate. Aceştia au putut fi apoi observaţi direct prin RMN tratîndu-se o 1,4-dihalogenură cu pentafluorură de stibiu în bioxid de sulf[57]. S-a constatat că ei pot suferi o transformare în ioni de haloniu cu ciclu de trei atomi prin reacţii de desfacere a ciclului urmate de migrări intramoleculare de ioni de hidrură. Ioni de haloniu cu ciclu de patru atomi nu au fost încă observaţi. Este posibil ca atît factorul entalpic, mai nefavorabil decît la ionii de haloniu cu ciclu de cinci atomi, cît şi factorul entropic mic în comparaţie cu cel corespunzător ionilor de haloniu cu inel de trei atomi să determine neformarea acestora. Într-un sistem rigid, cum este alchena *31*, se pare însă că formarea unor asemenea ioni, în reacţii de adiţie, devine posibilă[65].



Într-adevăr ionul de norbornil *32* format în cursul reacţiei poate suferi în poziţia 2 un atac *exo* (favorabil) al atomului de brom din poziţia 7. În acord cu formarea ionului *33* produsul major de adiţie este dibrom-derivatul *34*.

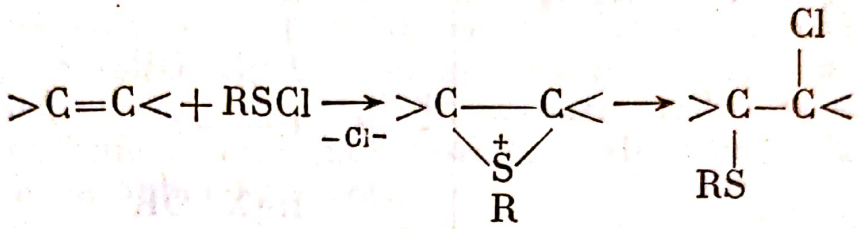
2.1.6. Alte reacţii de adiţie electrofilă asemănătoare adiţiei halogenilor

O serie de alţi reactanţi electrofili, cum ar fi clorurile de sulfenili peracizii, sărurile mercurice (HgX_2), clorura de nitrozil, oxizii de azot etc. se pot adiţiona la dubla legătură alchenică după un mecanism similar adiţiei halogenilor[3]. Reacţia cu ozonul, deşi

[63] P. E. PETERSON, şi J. R. BOPP, în „J. Amer. Chem. Soc., *89*, 1283 (1967).
[64] P. E. PETERSON, şi F. J. SLAMA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6516 (1968).
[64a] R. G. PEARSON, în „Accounts Chem. Res.", *4*, 152 (1971).
[65] M. AVRAM, I. POGANY, F. BADEA, I. G. DINULESCU şi C. D. NENITZESCU, în „Tetrahedron Letters.", *1969*, 3851.

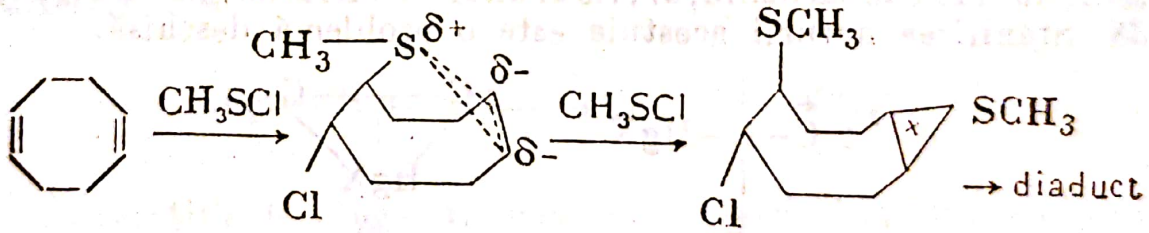
este o adiție electrofilă a unui electrofil neutru și polar, este mult mai apropiată de mecanismul reacțiilor de cicloadiție, care vor fi tratate în ultima parte a acestei cărți. În fine, adițiile ionilor de carbeniu la alchene fac parte din aceeași categorie de reacții și au fost discutate în capitolul VI.

Adițiile halogenurilor de sulfenil au fost intens studiate de către Kharasch[66]. Reacțiile pot fi formulate în felul următor:



35

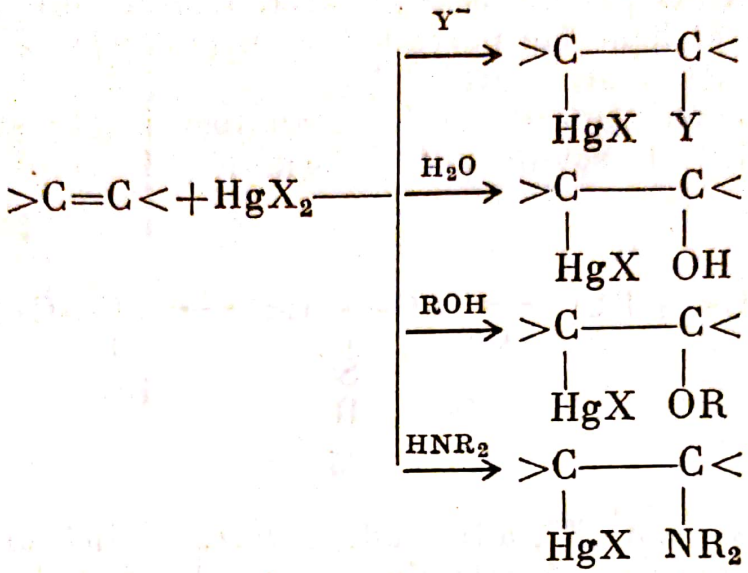
Stereochimia reacției[67], adică adiția *trans*, indică un intermediar a cărui structură, *35*, este similară ionilor de haloniu. Abilitatea sulfului de a ceda electroni unui centru deficitar în electroni este ilustrată de adiția clorurii de metilsulfenil la *cis-trans*-ciclooctadiena-1,5[68]. Chiar dacă se folosește un exces mare de dienă, produsul principal de reacție, 80—90%, este diaduct și nu monoaduct. Aceasta arată că în monoaductul *36*, dubla legătură se bucură de o reactivitate excepțională care nu se poate explica decît prin activarea ei transanulară de către atomul de sulf.



Adițiile sărurilor de mercur la alchene sînt reacții electrofile, similare adiției halogenilor[69,72]. Înrudirea acestor reacții cu adi-

[66] N. KHARASCH, în „Organic Sulfur Componds.", vol. I. N. Kharasch ed., Pergamon Press, 1961, p. 375.
[67] N. KHARASCH și A. J. HAVLIK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 3734, (1953), *ibid*, *77*, 1150 (1955).
[68] W. H. MUELLER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1223 (1969).
[69] K. HOFFMAN și J. SAND, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *33* 1340 (1900).
[70] L. T. SANDBORN și C. S. MARVEL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *48*, 1409 (1926).

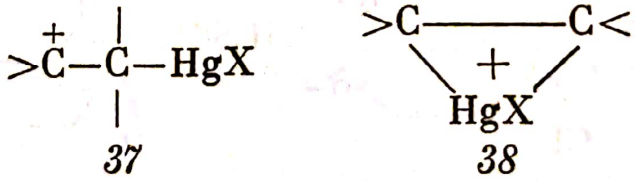
ţiile de halogen este indicată în primul rînd de natura produşilor de reacţie obţinuţi în dizolvanţi nucleofili:



Vitezele de reacţie sînt proporţionale cu concentraţia ionului mercuric şi a alchenei,

$$\text{viteză} = k\,[Hg^{++}]\,[\text{alchenă}],$$

valoarea constantei de viteză crescînd cu nucleofilicitatea alchenei (caracter electrofil al reacţiei). Cu unele excepţii, adiţia este în general *trans*[72]. Intermediarul de reacţie ar putea avea fie caracterul unui ion de carbeniu, *37*, fie al unui ion ciclic de mercuriniu[73], *38*. Stabilirea naturii acestuia este o problemă deschisă.



37 *38*

S-a constatat că logaritmul constantelor de viteză a reacţiilor de adiţie a sărurilor de mercur la alchene se corelează cu parametrii σ^* — Taft, valoarea constantei de reacţie, ρ^*, avînd o

[71] G. SACHS, în „J. Chem. Soc.", *1949*, 733.
[72] J. CHATT, în „Chem. Rev.", *48*, 7 (1951); N. S. ZEFIROV în „Uspekhi Khim", *34*, 1272 (1965).
[73] H. J. LUCAS, F. R. HEPNER şi S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 3102 (1939), T. G. TRAYLOR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 244 (1964).

valoare negativă mare[74] ($\rho^* = -3{,}3$). Acest rezultat ar indica un pronunţat caracter de ion de carbeniu.

2.2. ADIŢIA ACIZILOR LA ALCHENE

2.2.1. Adiţia hidracizilor

Markovnicoff[75] a stabilit că în adiţia hidracizilor la alchene atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen. Această regulă empirică este în acord cu mecanismul unei adiţii electrofile în care atacul este produs de un proton, orientarea fiind determinată de efectele electronice ale substituenţilor de la dubla legătură:

$$CH_3 \rightarrow CH{=}CH_2 + H{-}X \rightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{X^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3.$$

Ar fi de aşteptat ca în cazul unor substituenţi atrăgători de electroni regula lui Markovnicoff să fie inversată, fapt care a fost ulterior observat[76,77]:

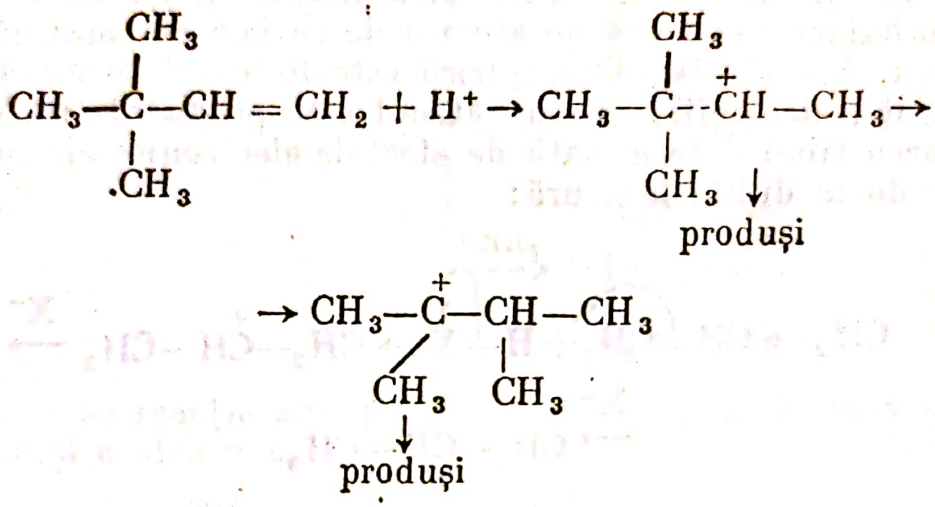
$$CF_3 \leftarrow CH = CH_2 \xrightarrow[AlBr_3]{HBr} CF_3{-}CH_2{-}CH_2Br.$$

În reacţiile de adiţie, alchena funcţionează drept un acceptor de proton. Caracterul bazic al alchenei este demonstrat de observaţia că vitezele de adiţie la alchene scad cu bazicitatea dizolvantului[78]. Această scădere a reactivităţii se explică prin aceea

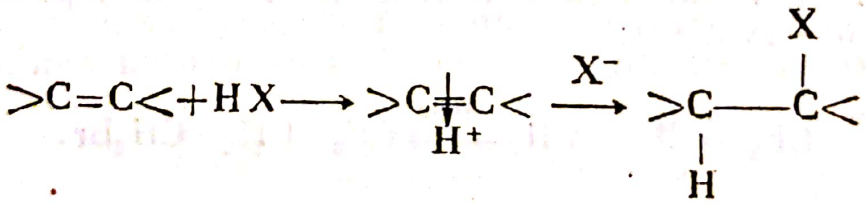
[74] J. HALPERN şi H. B. TINKER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6427 (1967).
[75] W. MARKOVNICOFF, în „Liebigs Ann. Chem.", *153*, 256 (1870).
[76] E. SCHMIDT, în „Liebigs Ann. Chem.", *267*, 300 (1892).
[77] A. L. HENNE şi S. KAYE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 3369 (1950).
[78] S. F. O'CONNOR, L. H. BALDINGER, R. R. VOGT şi G. F. HENNION, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 1454 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

că atît dizolvantul, cît şi alchena concurează pentru captarea protonului. Prin acceptarea unui proton alchena trece într-un ion de carbeniu. Formarea ionilor de carbeniu în adiţia de hidracizi este demonstrată, printre altele, şi de intervenţia transpoziţiilor de tip Wagner-Meerwein în reacţiile substratelor adecvate. Astfel, adiţia de acid clorhidric la *t*-butiletenă duce la produşi cu schelet transpus[79].



Pe de altă parte, vitezele de reacţie în adiţiile de hidracizi se corelează cu funcţia de aciditate h_0[80], ceea ce ar indica formarea unui complex π, *39*, în etapa determinantă de viteză:

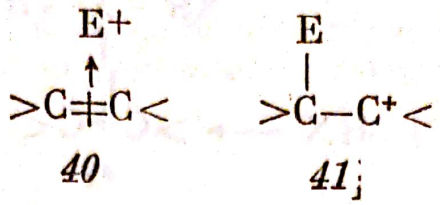


39

Din considerente teoretice simple, Dewar şi Fahey[81] ajung la concluzia că tăria legăturii C—E este ceea ce determină în ultimă instanţă, într-o adiţie electrofilă de E^+, ca reacţia să decurgă prin complex π *(40)* sau prin ioni de carbeniu *(41)*. Tendinţa

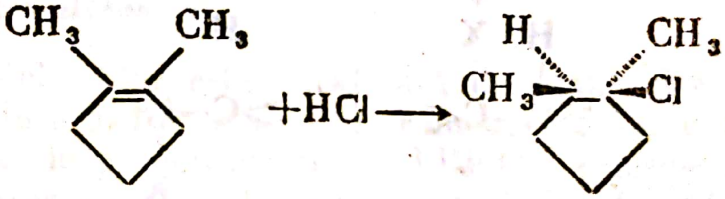
[79] G. G. ECKE, N. C. COOK şi F. C. WHITMORE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 1511 (1950).
[80] E. L. PURLEE şi R. W. TAFT, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 5867 (1956).
[81] M. J. S. DEWAR şi R. C. FAHEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 2248 (1963).

formării complecşilor π va creşte în ordinea $H^+ < Cl^+ < Br^+ < I^+$, în acord cu descreşterea tăriei legăturilor respective:



40 *41*

Formarea complexului π *39* ar trebui să se reflecte şi în stereochimia adiţiei, adică să decurgă în *trans*. Acest mers stereochimic în adiţiile de hidracizi a fost numai uneori observat. De exemplu, adiţia acidului clorhidric la 1,2-dimetilciclopentenă duce la formarea 1-clor-*trans*-1,2-dimetilciclopentanului[82], în acord cu o adiţie *trans*:



Majoritatea reacţiilor decurg însă nestereospecific[83] şi uneori chiar *cis*. Dewar şi Fahey au constatat că adiţia acidului bromhidric deuterat la acenaftilen[84] sau inden[81] decurge *cis*. Din mersul stereochimic, diferit de la caz la caz, precum şi din faptul că cinetica adiţiei hidracizilor în dizolvanţi nepolari indică un ordin de aproximativ 3 în hidracid[85,86], Dewar şi Fahey conchid că adi-

[82] G. S. HAMMOND şi C. H. COLLINS în „J. Amer. Chem. Soc.", 82, 4323 (1963).

[83] C. H. COLLINS şi G. S. HAMMOND, în „J. Org. Chem.", *25*, 911 (1960).

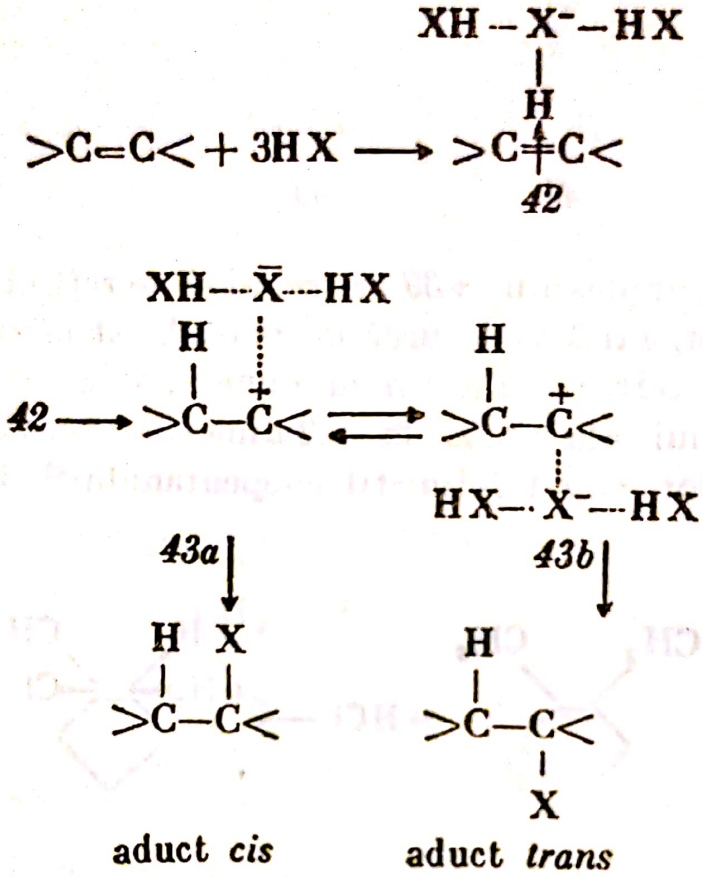
[84] M. J. S. DEWAR şi R. C. FAHEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 2012 (1962); *85*, 2245 (1963).

[85] F. R. MAYO şi J. J. KATZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 1339 (1947).

[86] F. R. MAYO şi M. G. SAVOY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 1348 (1947).

Scanned with OKEN Scanner

ția hidracizilor decurge prin intermediul perechilor de ioni *43a* și *43b*:

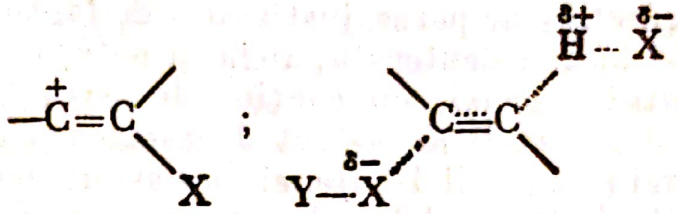


Stereospecificitatea reacției va depinde de echilibrul între perechile de ioni *43a* și *43b*. Dacă perechea de ioni *43a* nu are timp să se echilibreze cu perechea de ioni *43b* adiția va decurge *cis*. Dacă echilibrul este rapid și perechea de ioni *43b* este mai stabilă decît *43a*, adiția va fi *trans*. În fine, dacă cele două perechi de ioni au stabilități comparabile și echilibrul se stabilește cu ușurință, reacția va fi nestereospecifică.

Studiul ionului $C_2H_5^+$ prin metoda rezonanței de ciclotron[86a] *(ion cyclotron resonance, icr)* exclude structuri cu punte ale acestui ion[86b]. Chiar dacă asemenea studii nu pot fi extrapolate la reacții de acest gen, stabilitatea mult mai mică a ionului de C-etenoniu decît a ionului de eteniu (pentru nomenclatură v. pag. 267), pare la rîndul său să excludă complecșii π în aceste reacții.

[86a] J. D. BALDESCHWIEDER și S. S. WOODGATE, în „Accounts Chem. Res.", *4*, 114 (1971).
[86b] H. H. JAFFÉ și S. BILLETS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 674 (1972).

Adiţiile de hidracid la acetilene decurg asemănător cu reacţiile de adiţie a acestora la alchene. Adiţia poate decurge şi în acest caz stereospecific *trans*[87,88] sau nestereospecific. După Fahey şi Lee[89], adiţia poate decurge printr-un ion vinilic *44a* (adiţie nestereospecifică) sau printr-un atac concertat, în care starea de tranziţie este *44b*:



44a *44b*

Se observă înrudirea între starea de tranziţie *44b* şi starea de tranziţie a unei eliminări E2.

2.2.2. Hidratarea alchenelor

Hidratarea alchenelor este catalizată de acizi. S-a arătat (vezi p. 474) că şi deshidratarea alcoolilor decurge tot în cataliză acidă. Ţinînd seama de principiul reversibilităţii microscopice, mecanismul hidratării alchenelor ar putea fi redat astfel:

$$R_2C{=}CR_2 + H_3O^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R_2\overset{+}{C}{-}CHR_2 +$$

$$+H_2O \overset{k_2}{\rightleftharpoons} R_2C(OH_2^+){-}CHR_2 \rightleftharpoons R_2C(OH){-}CHR_2 + H^+$$

Constatarea faptului că logaritmul constantelor de viteze se corelează liniar cu $-H_0$ şi că panta dreptei obţinute este practic

[87] A. MICHAEL, în „J. prakt. Chem.", [2] *46*, 209, 289 (1895).
[88] R. C. FAHEY şi D. J. LEE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 5555 (1966); *89*, 2780 (1967).
[89] P. E. PETERSON şi J. E. DUDDEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4990 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

egală cu unitatea a dus la formarea unui mecanism în care etapa lentă a reacției este formarea unui complex π cu protonul[90]:

$$H_3O^+ + {>}C{=}C{<} \longrightarrow {>}\underset{\displaystyle\overset{\downarrow}{H}}{C{\mp}C}{<} \xrightarrow[\text{rapid}]{H_2O} \text{produși.}$$

Această interpretare ar părea justificată de faptul că la hidratarea alchenelor în apă deuterată, alchena netransformată, recuperată la sfîrșitul reacției, nu conține deuteriu în moleculă[80]. Levy, Taft și Hammett[91] au arătat de asemenea că hidratarea 2-metil-2-butenei și 2-metil-1-butenei dă naștere aceluiași alcool, deși în condițiile de lucru alchenele nu par a se izomeriza între ele. Cele două alchene dînd naștere aceluiași ion de carbeniu, un mecanism în care acest ion ar fi implicat ca intermediar ar trebui să ducă și la echilibrarea celor două alchene:

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3\atop|}{C}{=}CH{-}CH_3 + H^+ \underset{k_1}{\rightleftharpoons} CH_3{-}\underset{\displaystyle +\downarrow k_2 \atop \text{produs}}{\overset{\displaystyle CH_3\atop|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3\atop|}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

Lipsa izomerizării în reacția de hidratare ar părea a exclude deci ionul de carbeniu ca intermediar și ar indica mai curînd un intermediar de tip complex π. Ținînd seama de faptul că în adițiile de hidracizi complecșii π sînt puțin probabili, nu există nici un motiv ca aceștia să intervină în hidratarea alchenelor. Lipsa izomerizării în reacția amintită s-ar putea interpreta și printr-o reacție decurgînd prin ioni de carbeniu în care constanta vitezei de transformare a acestora în produși de adiție (k_2) să fie mult mai mare decît constanta vitezei de expulzare a protonului (k_1).

[90] R. H. BOYD, R. W. TAFT, Jr., A. P. WOLF și D. R. CHRISTMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 4729 (1960).
[91] J. B. LEVY, R. W. TAFT Jr., și L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 1253 (1953).
[92] R. W. TAFT JR., citat de P. D. BARTLETT și G. D. SARGENT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1297 (1965).

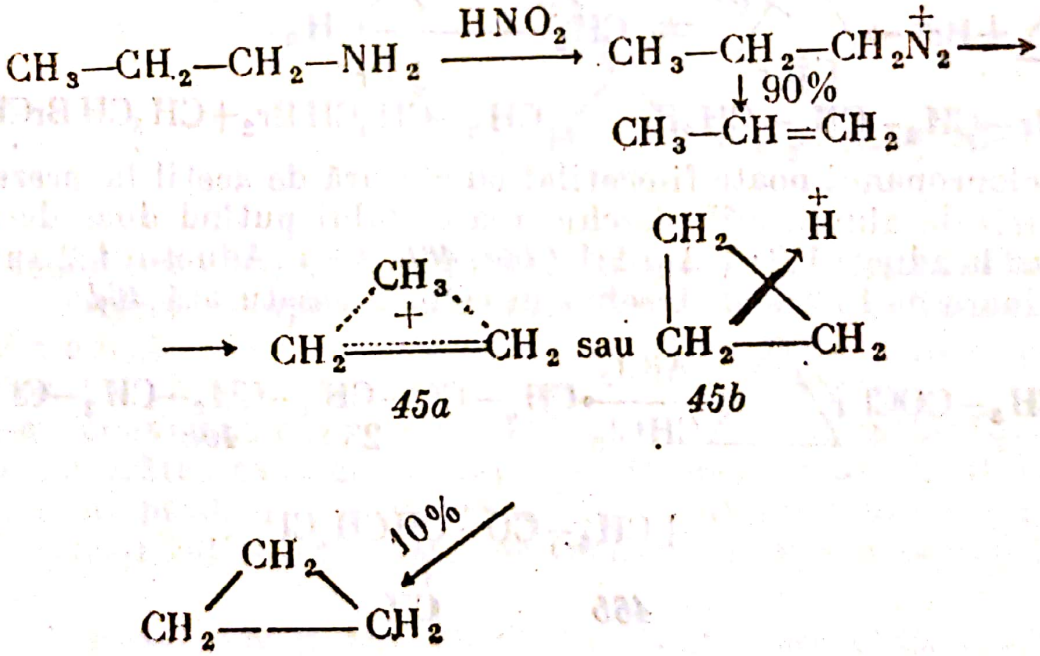
Scanned with OKEN Scanner

Formarea ionilor de carbeniu şi nu a complecşilor π în reacţiile de adiţie este susţinută şi de alte date. Astfel, hidratarea *izo*-butenei decurge de 10^3—10^4 ori mai rapid decît 2-butenei[92]. S-a arătat că în adiţiile de halogen care decurg prin complecşi π, cele două alchene au practic aceeaşi reactivitate. De asemenea, constantele vitezelor de hidratare a stirenilor substituiţi în nucleu se pot corela cu parametri σ^+-Brown, constanta de reacţie avînd valoarea $\rho = -3{,}42$[93]. Această valoare indică un caracter pronunţat de ion de carbeniu al stării de tranziţie.

Studiul hidratării stirenilor[93a] duce de asemenea la concluzia că intermediarii de reacţie sînt carbocationii clasici.

2.3. REACŢII ELECTROFILE ALE CICLOPROPANULUI

În reacţiile ciclopropanului cu reactanţi electrofili se admite intervenţia ciclopropanului protonat. Ciclopropanul protonat, *45*, a fost propus pentru prima oară de către Skell şi Starer[94] pentru a explica formarea ciclopropanului la desaminarea *n*-propilaminei:



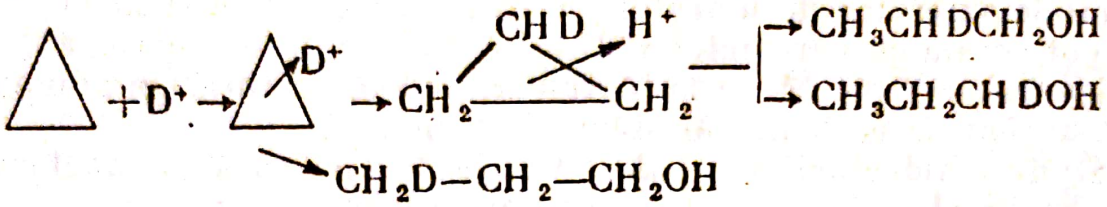
[93] W. M. SCHUBERT, B. LAMM şi J. R. KEEFFE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 4727 (1966).

[93a] W. M. SCHUBERT şi J. R. KEEFFE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 559 (1972); W. M. SCHUBERT şi J. L. JENSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 566 (1972).

[94] P. S. SKELL şi I. STARRER, în „J. Amer. Chem. Soc."; *82*, 2971 (1960).

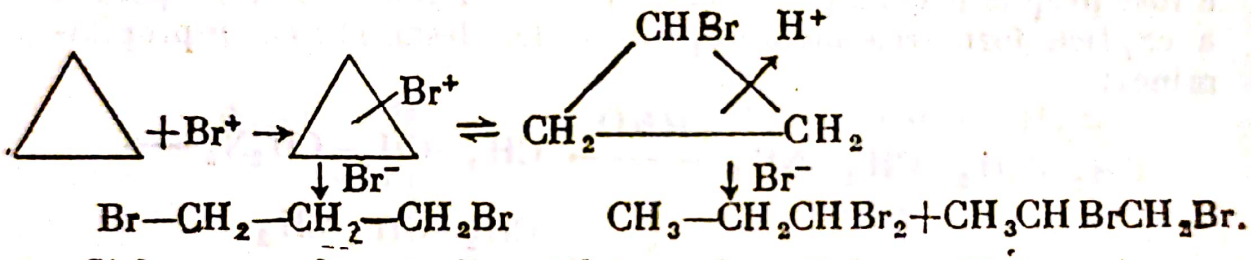
Scanned with OKEN Scanner

Intermediari de tip *45* au fost apoi admiși într-o serie de reacții ale ciclopropanului cu reactanți electrofili. Baird și Aboderin[95] au arătat că la tratarea ciclopropanului cu D_2SO_4 se obțin 1-propanoli monodeuterați la C_1, C_2 și C_3. Mecanismul acestei reacții implică formarea intermediară a ciclopropanului protonat:

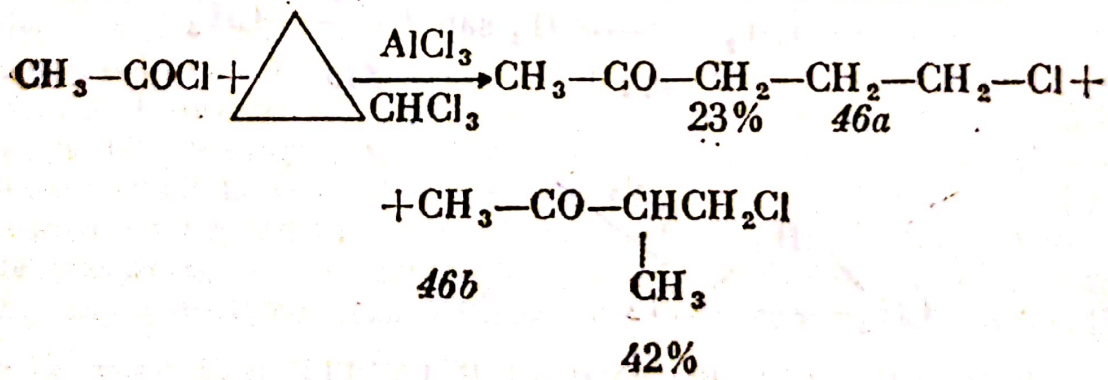


Un mecanism similar este admis și în reacția de adiție a bromului[96], în prezența bromurii ferice drept catalizator:

$$FeBr_3 + Br_2 \rightleftharpoons Br^+ + FeBr_4^-$$



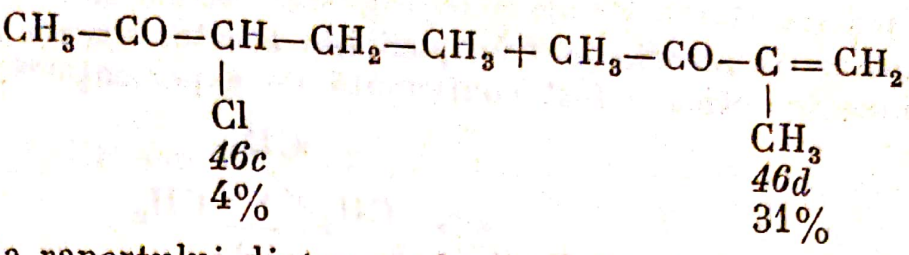
Ciclopropanul poate fi acetilat cu clorură de acetil în prezența clorurii de aluminiu[97], deschiderea ciclului putînd duce de asemenea la aducți 1:3; 1:2 și 1:1 *(46a, 46b, 46c)*. Aductul 1:2 suferă eliminare de hidracid, trecînd în cetona nesaturată *46d*:



[95] R. L. BAIRD și A. A. ABODERIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 252 (1966).

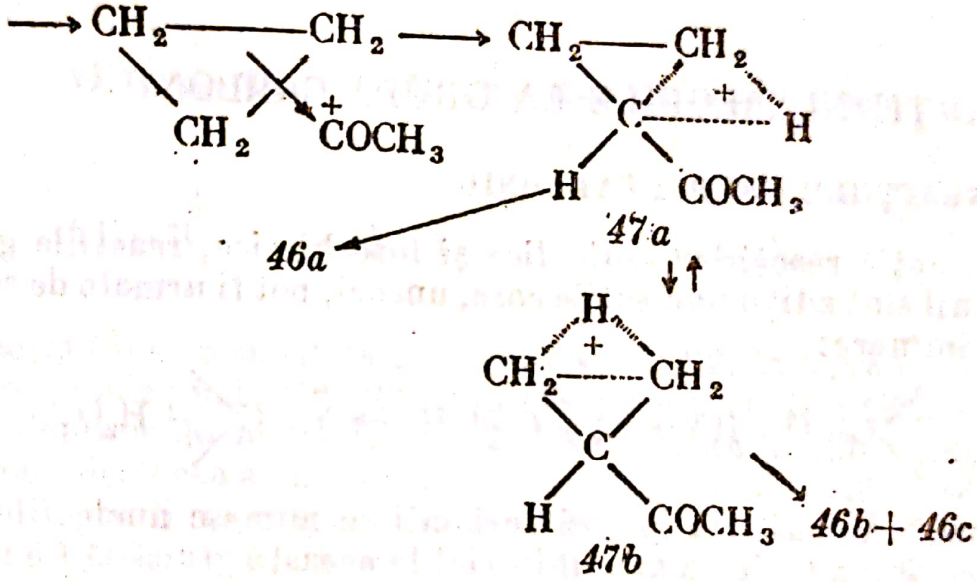
[96] N. C. DENO și D. N. LINCOLN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 5357 (1966).

[97] H. HART și R. H. SCHLOSSBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 5030 (1966).



46c 4% *46d* 31%

Variația raportului dintre produșii obținuți depinde de echilibrul dintre ciclopropanii protonați, *47a* și *47b* care este funcție de natura dizolvantului[98]:



Capacitatea ciclopropanului de a reacționa cu reactanți electrofili se datorește, după cum s-a arătat, caracterului parțial de legătură π a legăturilor carbon-carbon din ciclopropan. Ciclopropanul protonat a putut fi de curînd observat prin RMN[99a,b].

S-au făcut calcule mecanic-cuantice ale carbocationilor $C_3H_7^+$[99c], care au arătat că ionul de 2-propeniu este cel mai stabil dintre toți ionii posibili. Ciclopropanul protonat este însă mult mai stabil decît cationii primari corespunzători, acesta putînd fi un

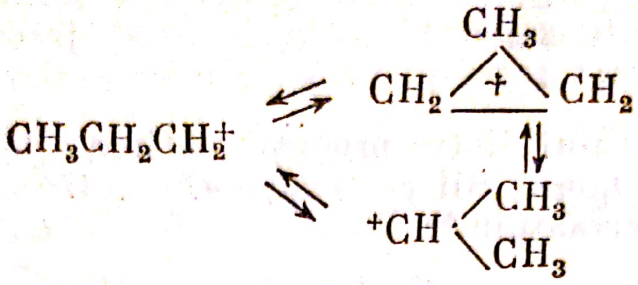
[98] H. HART și R. H. SCHLOSSBERG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 5189 (1968).

[99a] N. C. DENO, D. LA VIETES, J. MOCKUS și P. C. SCHOLL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 6457 (1968).

[99b] pentru amănunte privind structura și reactivitatea ciclopropanului protonat vezi și G. J. KARABATSOS, CH. E. ORZECH, Jr., J. L. FRY și S. MEYERSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *92*, 606, 614 (1970).

[99c] L. L. RADON, J. A. POPLE, V. BUSS și P. von R. SCHLEYER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 311 (1972).

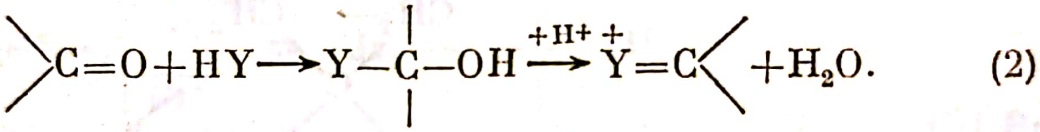
intermediar de reacție în transpozițiile acestor specii. Această previziune teoretică a fost confirmată de experiență[99d].



3. ADIȚII NUCLEOFILE LA GRUPA CARBONIL

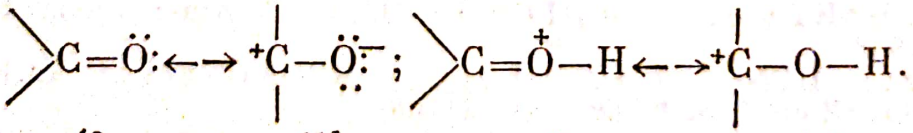
3.1. REACȚIILE GRUPEI CARBONIL

Cu excepția reacțiilor radicalice și fotochimice, reacțiile grupei carbonil sînt adiții nucleofile care, uneori, pot fi urmate de reacții de eliminare:



(2)

Faptul că adițiile grupei carbonil se numesc nucleofile nu implică obligatoriu ca atacul inițial la această grupă să fie nucleofil. În cazul de față denumirea nu arată altceva decît că atomul de carbon carbonilic este susceptibil la un reactant nucleofil. Grupa carbonil este un reactant electrofil datorită faptului că electronii π ai dublei legături sînt deplasați spre atomul de oxigen, mai electronegativ decît carbonul *(48)*. O specie mai electrofilă decît aceasta este însă sarea de oxoniu, *49*, în care electronii π ai legăturii carbonilice sînt deplasați într-o măsură mai mare spre atomul de oxigen. Adițiile nucleofile în mediu acid vor implica această specie și astfel adiția va avea ca primă etapă atacul unui electrofil (protonul) la atomul de oxigen al grupei:

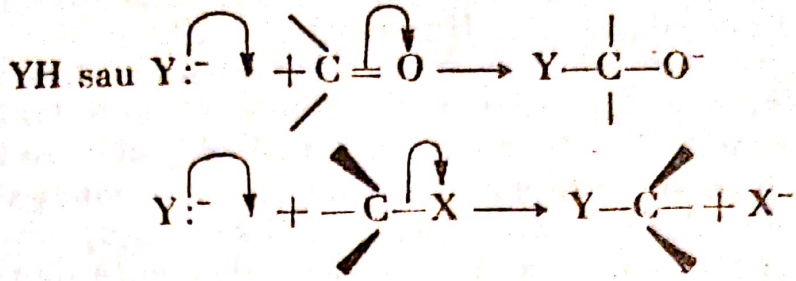


48a *48b* *49a* *49b*

[99d] D. J. Mc. ADOO, F. W. Mc. LAFFERTY și P. F. BENTE III, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 2027 (1972).

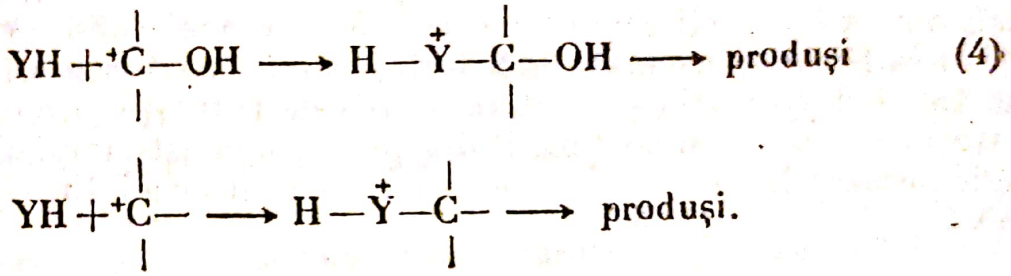
Scanned with OKEN Scanner

Adiţiile nucleofile ale grupei carbonil pot fi comparate cu reacţiile de substituţie nucleofilă SN1 şi SN2:



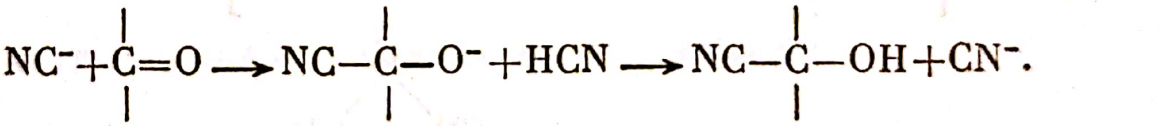
(3)

sau:



(4)

Reacţia (3) este similară unei deplăsări SN2, în timp ce reacţia (4) corespunde unei solvolize unimoleculare SN1. Dat fiind faptul că în deplasările nucleofile SN2 reactivitatea ionului liat este mai mare decît cea a dizolvantului ($k_{Y^-} > k_{YH}$) urmează că adiţiile de tip (3) vor fi mai rapide în mediu bazic, adiţia fiind deci catalizată de baze. O primă observaţie în acest sens a fost făcută de Lapworth[100] care a constatat că adiţia acidului cianhidric la aldehide şi cetone este catalizată de ionul cian:

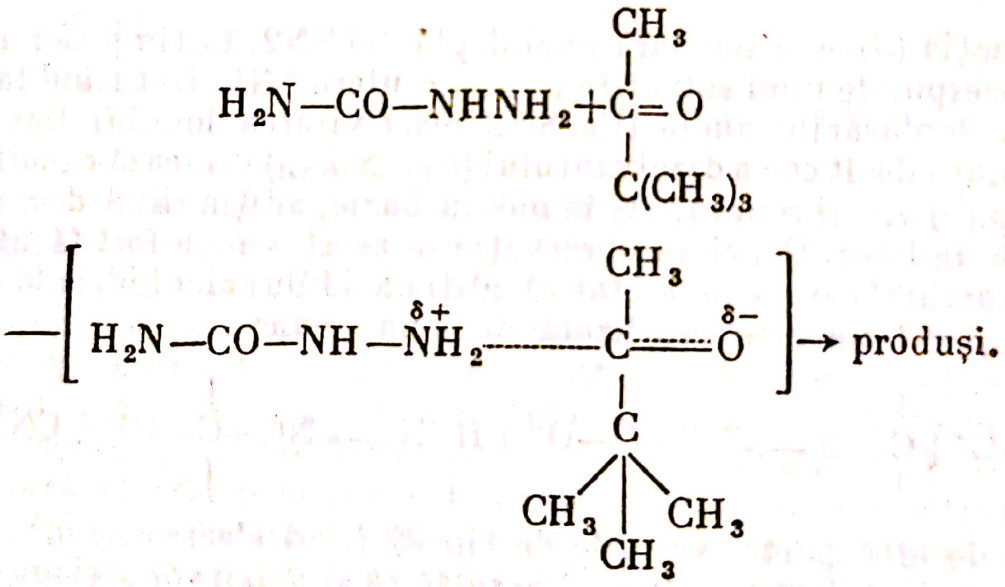


Pe de altă parte, speciile de tip *49* fiind electrofili mai buni decît derivaţii carbonilici *48*, rezultă că şi acizii vor acţiona drept catalizatori în adiţiile nucleofile la grupa carbonil. Cataliza generală prin acizi şi baze în hidratarea acetaldehidei a fost demonstrată de către Bell[101,102].

[100] A. LAPWORTH, în „J. Chem. Soc.", *83*, 995 (1903); *85*, 1206 (1904).
[101] R. P. BELL şi B. de B. DARWENT, în „Trans. Faraday. Soc.", *46*, 34 (1950).
[102] R. P. BELL, M. H. RAND şi K. M. A. WYNNE-JONES, „Trans. Faraday Soc.", *52*, 1093 (1956).

În starea de tranziție a unei adiții nucleofile la grupa carbonil, atomul de carbon devine mai negativ decît în starea inițială. Acest fapt este demonstrat, printre altele, de găsirea unei valori ρ pozitive în corelarea $\rho\sigma$—Hammett ($\rho = 1{,}8$) pentru reacția de formare a semicarbazonelor unor benzaldehide substituite[103].

Reactivitatea grupei carbonil depinde de mai mulți factori. Price și Hammett[104] au găsit că entalpiile de activare în reacțiile de formare a semicarbazonei acetonei și pinacolonei sînt practic egale între ele ($\Delta H^{\neq} = 2{,}0$ respectiv 1,8 kcal/mol), deși diferența de reactivitate este de cca. 10^3. Această diferență de reactivitate este determinată numai de entropiile de activare, entropia de activare a formării semicarbazonei pinacolonei fiind cu aproape 10 unități entropice mai mică decît cea a formării semicarbazonei acetonei. Explicația este că în starea de tranziție a adiției, *50*, rotația liberă a grupei *t*-butil din pinacolonă este împiedicată de aglomerarea la centrul de reacție (similar situației dintr-o reacție SN2):



50

Reactivitatea grupei carbonil poate fi determinată uneori și de entalpiile de activare. Astfel ciclohexanona reacționează de

[103] B. M. ANDERSON și W. P. JENKS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 1773 (1960).

[104] F. P. PRICE și L. P. HAMMETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *63*, 2387 (1941).

53 de ori mai rapid decît ciclopentanona, entropiile de activare fiind practic egale pentru aceste două cetone; ele diferă însă prin entalpiile de activare ($\Delta H^{\neq} = 1{,}1$ kcal/mol respectiv 4,0 kcal/mol). În cursul adiției la ciclopentanonă, repulsiile dintre substituenții eclipsați vor crește (datorită conformației ciclopentanului) și o dată cu acestea și entalpiile de activare. Acest efect nu intervine la ciclohexanonă, substituenții din derivații de ciclohexan în conformația scaun fiind intercalați. În substituția nucleofilă aceste efecte de conformație (deși inversate) joacă un rol asemănător în determinarea reactivității.

Paralelismul între variația parametrilor de activare în adițiile nucleofile la o grupă carbonil și reacțiile de substituție nucleofilă la un carbon saturat stau la baza corelărilor liniare de energie liberă stabilite între vitezele celor două tipuri de reacții (vezi p. 146). Trebuie ținut seama însă de faptul că în timp ce într-o reacție SN1, în etapa determinantă de viteză, hibridizarea atomului de carbon central variază de la sp^3 la sp^2, în cursul adiției nucleofile la o grupă carbonil hibridizarea variază de la sp^2 la p^3. Aceasta explică inversarea ordinei de reactivitate în cele două tipuri de reacții (ciclohexanona mai reactivă decît ciclopentanona în adiții iar ciclopentilderivații mai reactivi decît ciclohexilderivații în reacții SN1).

3.2. ADIȚIA CARBANIONILOR LA GRUPA CARBONIL

Adiția carbanionilor la o dublă legătură carbonilică poate fi privită ca o reacție de substituție electrofilă (SE1) la atomul carbanionic. Astfel reacția compușilor Grignard[105] cu aldehide și cetone este o substituție electrofilă tipică la o legătură carbon-metal și a fost discutată în capitolul VII. În mod similar reacțiile de condensare aldolică[106] pot fi privite atît în sensul direct cît și

[105] E. C. ASHBY, în „Quart. Rev.", *21*, 259 (1967).
[106] A. T. NIELSEN și W. J. HOULIHAN, în „Org. Reactions", *16*, 1 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

indirect (reacţii de scindare) drept reacţii de substituţie electrofilă la un carbon saturat:

$$CH_3{-}COR + B: \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{51}{\ddot{\overline{C}}H_2{-}COR} + \overset{+}{B}H \qquad (5)$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}} + \ddot{\overline{C}}H_2COR \xrightarrow{k_2} CH_3{-}\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COR \qquad (6)$$

52

$$CH_3{-}\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COR \xrightarrow{k_{-2}} CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}} + \ddot{\overline{C}}H_2{-}COR \qquad (7)$$

52

$$CH_3{-}\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COR + \overset{+}{B}H \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COR + B: \qquad (8)$$

52 53

În schema de mai sus reacţia (6) este o adiţie nucleofilă la o grupă carbonil, în timp ce reacţiile combinate (5) şi (6) sînt etapele unei reacţii SE1 la o legătură C—H din derivatul carbonilic CH_3—COR. Reacţiile combinate (5) (7) şi (8) constituie de asemenea etapele unei reacţii SE1 a derivatului *53*, în care grupa deplasată este o grupă CH_3—COR.

Cinetica reacţiilor de condensare aldolică confirmă faptul că în condensarea în mediu bazic carbanionii *51* sînt intermediari de reacţie. Presupunînd că reacţiile echilibrului (8) sînt rapide în comparaţie cu celelalte etape şi admiţînd staţionaritatea intermediarilor[107] se ajunge la expresia ecuaţiei de viteză (9):

$$\text{viteză} = -\frac{d[RCOCH_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [RCOCH_2]^2 [B:]}{k_{-1}[BH^+] + k_2[RCOCH_2]} \cdot \qquad (9)$$

[107] S. W. BENSON, *The Foundations of chemical Kinetics*, McGraw Hill, New York, 1960, p. 573.

Dacă k_{-1} [BH^+] $\ll k_2$ [$RCOCH_3$] ecuația de viteză (9) se simplifică, viteza de reacție depinzînd numai de viteza extragerii protonului:

$$\text{viteză} = k_1 [RCOCH_3] [B:]. \qquad (10)$$

Această situație a fost găsită în condensarea aldolică a acetaldehidei, în soluții concentrate de acetaldehidă. Mai mult, în aceste condiții, dacă reacția este executată în apă grea, aldolul format nu conține deuteriu[108], ceea ce arată într-adevăr că intermediarul *51* reacționează mai departe numai cu acetaldehida fără a se protona prin reacție cu dizolvantul. În soluții mai diluate de acetaldehidă, deuteriul se încorporează în molecula aldolului format[109], iar ecuația cinetică nu mai este atît de simplă ca ecuația (10).

În caz că reacția de protonare este mult mai rapidă decît reacția (6), k_{-1} [$\overset{+}{B}H$] $\gg k_2$ [$RCOCH_3$], ecuația (9) devine:

$$-\frac{d[RCOCH_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} K_B} [RCOCH_3]^2 [OH^-], \qquad (11)$$

în care K_B este constanta de echilibru a reacției $B: + HOH \rightleftarrows \overset{+}{B}H + HO^-$. Această ecuație corespunde condensării aldolice a acetonei. Ionul enolat al acetonei, spre deosebire de ionul enolat al acetaldehidei, preferă deci să reacționeze cu $\overset{+}{B}H$ decît cu o altă moleculă de acetonă. Aceasta se datorește, în parte, atît reactivității mai mici a grupei carbonil din cetone (k_2 mai mic), cît și a stabilității mai mari a ionului enolat al acetonei (deci selectivitate mai mare în a distinge între electrofili de tării diferite).

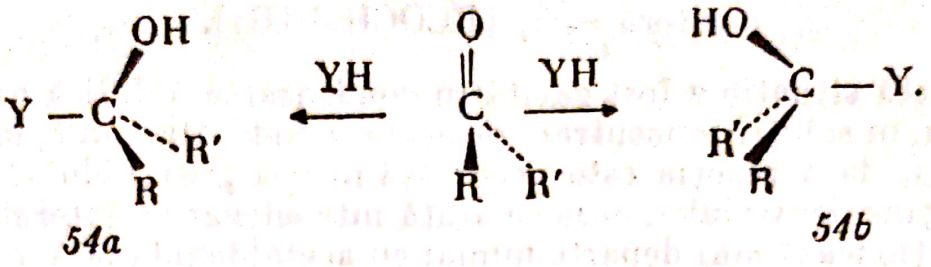
Condensarea aldolică în mediu acid decurge prin intermediul enolului corespunzător. Prin aceasta, condensările aldolice în cataliză bazică sau acidă seamănă în mecanismul lor cu reacțiile de halogenare a derivaților carbonilici (vezi p. 431).

3.3. STEREOCHIMIA ADIȚIILOR NUCLEOFILE LA GRUPA CARBONIL

Grupa carbonil fiind plană, atacul nucleofil la aceasta poate avea loc cu egală probabilitate din ambele părți ale planului deter-

[108] K. F. BONHOEFFER și W. D. WALTERS, în „Z. physik Chem.", 181A, 441 (1938).
[109] A. BROCHE și R. GIBERT, în „Bull. Soc. chim. France", *1955*, 131.

minat de dubla legătură. Adițiile ar trebui să decurgă deci nestereospecific:



54a *54b*

Dacă în moleculă există un centru de asimetrie, acest centru poate induce însă un anumit mers stereochimic al adiției, astfel ca unul din izomerii *54* să predomine. Se cunosc inducții asimetrice 1,2 (atomul asimetric vecin grupei carbonil), inducții asimetrice 1,3 (atomul asimetric situat în β față de grupa carbonil) și în fine inducții asimetrice 1,4 (atomul asimetric situat în γ).

Inducția poate fi intuită cu ajutorul a trei modele: modelul aciclic *(open chain model)*, modelul ciclic și modelul dipolar.

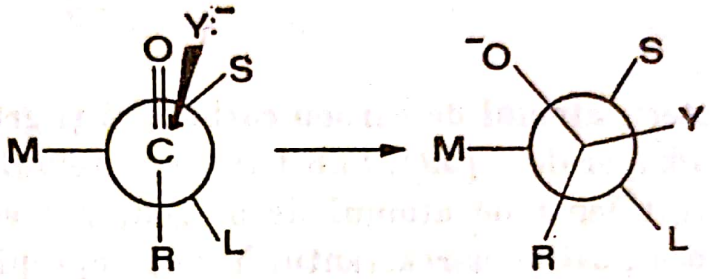
Modelul aciclic are la bază considerarea volumului substituenților prezenți la atomii de carbon vecini centrului de reacție. Cu ajutorul acestui model pot fi explicate cele trei tipuri de inducții menționate mai sus.

Inducția asimetrică 1,2 a fost tratată de Cram[110], care a stabilit și regula după care se poate prezice izomerul principal rezultat în reacție, regulă confirmată apoi de nenumărate studii[111-114]. Potrivit regulei lui Cram reactantul produce atacul la grupa carbonil din partea substituentului cel mai puțin voluminos de la atomul de carbon asimetric vecin. Dacă substituenții de la acest atom sînt simbolizați prin L (voluminos), M (mediu) și S (mic),

[110] D. J. CRAM și F. A. ABDELHAFEZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 5828, 5846 (1952).
[111] D. J. CRAM și J. E. McCARTY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 5740 (1954).
[112] D. J. CRAM și K. R. KOPECKY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 2748 (1959).
[113] J. SICHER, M. SVOBODA, M. HRDA, J. RUDINGER și F. SORM, în „Collection Czech. Chem. Comm.", *18*, 487 (1953).
[114] J. MATHIEU și J. WEILL-RAYNAL, în „Bull. Soc. chim. France", *1968*, 1211.

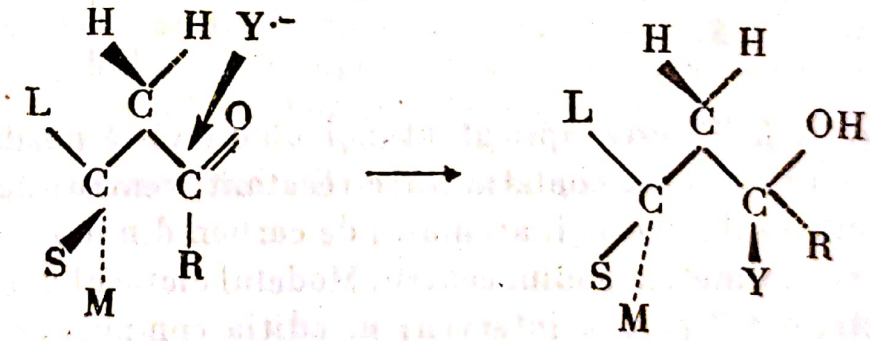
Scanned with OKEN Scanner

conformația mai stabilă a derivatului carbonilic va fi redată de formula *55* în care substituenții mai puțin voluminoși (M și S) încadrează grupa carbonil. Atacul nucleofilului (de ex. ionul hidrură din hidrurile metalice sau un reactant Grignard) se va produce pe partea substituentului cel mai mic S, ducînd la produsul de reacție *56*:



55 *56*

Inducția asimetrică 1,3 a atras atenția în ultimul timp[115-118] datorită faptului că acest gen de inducție este legat și de polimerizarea stereospecifică *(izotactică* și *sindiotactică)* a derivaților vinilici. În cazul derivaților carbonilici, făcînd notații similare celor de mai sus, modelul aciclic al inducției asimetrice 1,3 în adiția la o grupă carbonil poate fi redat prin *57*.

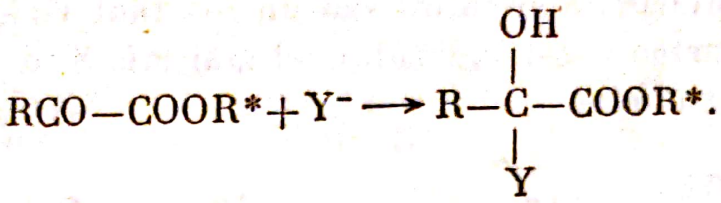


57 *58*

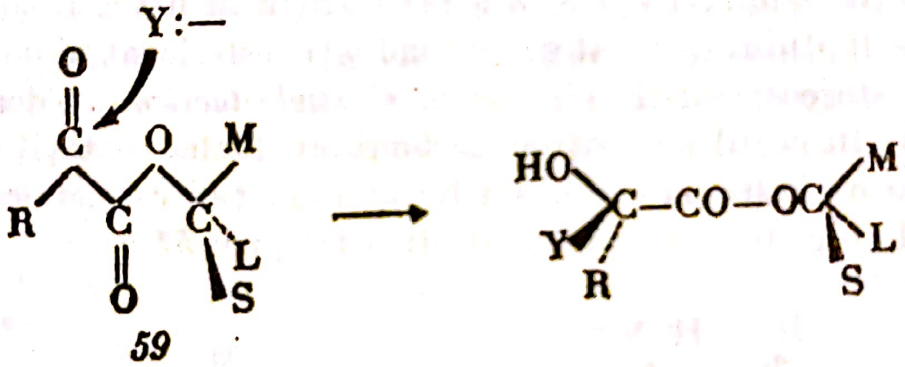
[115] D. J. CRAM, în „J. Chem. Educ.", *37*, 317 (1960).
[116] J. FURAKAWA și T. T. TSURUTA, în „J. Polymer. Sci.", *46*, 275 (1959).
[117] M. ROHA, în „Advan. Polymer Sci.", *4*, 353 (1966).
[118] T. J. LEITEREG și D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4011 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Inducția asimetrică 1,4 a fost tratată de Prelog[119] în cazul adițiilor nucleofile la grupa carbonil din esterii α-cetoacizilor cu alcooli optic activi:



În acești esteri, atomul de carbon carbonilic și grupa carbonil esterică sînt antiparalele *(59)*. Substituenții atomului de carbon asimetric, direct legat de atomul de oxigen, pot ecrana atacul la grupa carbonil, astfel că reactantul Y se va apropia și în acest caz din partea substituentului cel mai puțin voluminos.



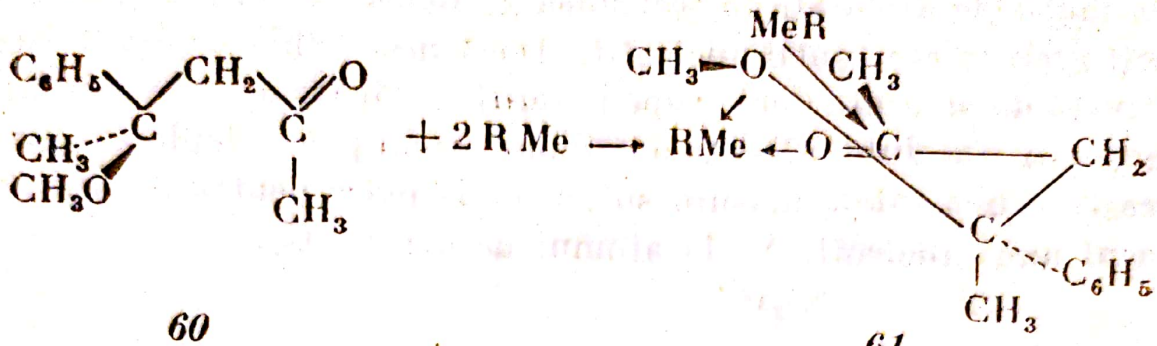
59

Modelul ciclic[120] este aplicat atunci cînd există posibilitatea formării unui complex chelatic între reactant, centrul de reacție și unul dintre substituenții atomului de carbon din moleculă care astfel induce asimetria noului centru. Modelul ciclic al unei inducții asimetrice 1,3 pare a interveni în adiția compușilor organometalici la 4-metoxi-4-fenil-2-pentanonă, *60*. Produsul de reacție format în cantitate mai mare[117], *62*, este în acord cu formarea chelatului *61* (din cetona *60* cu derivatul organometalic, RMe)

[119] V. PRELOG, în „Helv. Chim. Acta", *36*, 308 (1953).
[120] T. J. LEITEREG și D. J. CRAM, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4019 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

la care are loc atacul unei a doua molecule de derivat organometalic din partea cea mai puțin împiedecată steric:

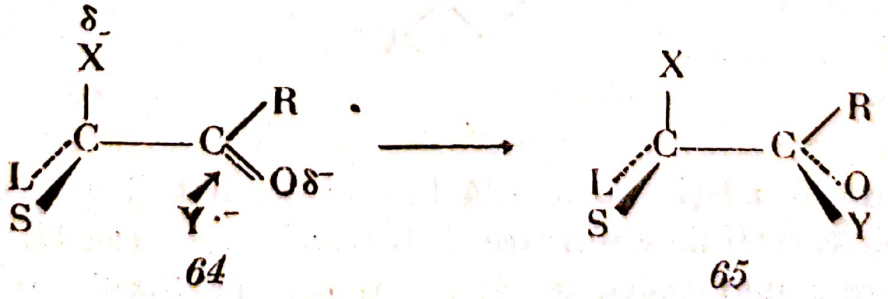


60 *61* *62* *63*

Me=metal monovalent

Întrucît volumul grupelor substituite la atomul de carbon din β față de grupa carbonil scade în sensul $C_6H_5 > CH_3 > CH_3O$, produsul care ar fi trebuit să se obțină dacă reacția ar fi fost controlată numai de volumul acestora ar fi fost izomerul *63*.

Modelul dipolar[121] este sugestiv în cazul în care una dintre grupele de la centrul asimetric este o grupă puternic polară (de ex. un atom de halogen). Grupa carbonil (de asemenea polară) se va orienta în acest caz în poziția cea mai depărtată față de această grupă, adică *anti*, *64*, iar atacul nucleofilului se va produce din partea substituentului cel mai puțin voluminos.

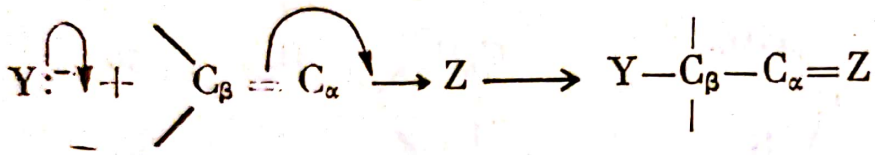


64 *65*

[121] J. W. CONFORTH, R. H. CONFORTH și K. K. MATHEWS, în „J. Chem. Soc.", *1959*, 112.

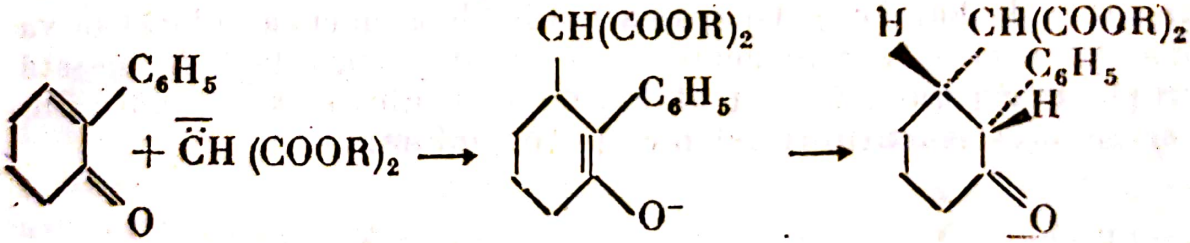
4. ADIȚII NUCLEOFILE LA ALCHENE ȘI ALCHINE

Din motivele discutate în secțiunea 2, alchenele nu reacționează decît greu cu reactanții nucleofili. Dacă însă dubla legătură este activată de prezența unei grupe puternic atrăgătoare de electroni, electronii π ai dublei legături carbon-carbon pot fi deplasați spre această grupă într-o măsură suficient de mare pentru a permite atacul unui nucleofil Y^- la atomul de carbon C_β:



(9)

Un exemplu de grupă activantă este grupa carbonil din derivații carbonilici și acizii α, β-nesaturați. În acest caz, adiția poate fi privită ca o adiție 1,4 la sistemul conjugat în care rezultă enoli. Dacă prin cetonizarea acestora este posibilă formarea a două cetone, de obicei rezultă cetona termodinamic mai stabilă. Astfel adiția Michael[122] la cetona *66* dă naștere izomerului *trans*, *67*, mai stabil decît *cis*.

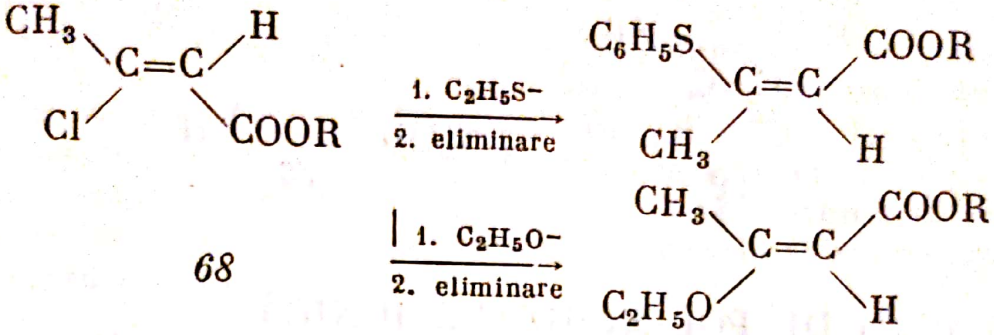


66 *67*

Reacțiile de adiție nucleofilă la alchene pot fi precedate sau urmate de reacții de eliminare. Intervenția unei reacții de eliminare în urma unei reacții de adiție este reacția etoxidului și tioeto-

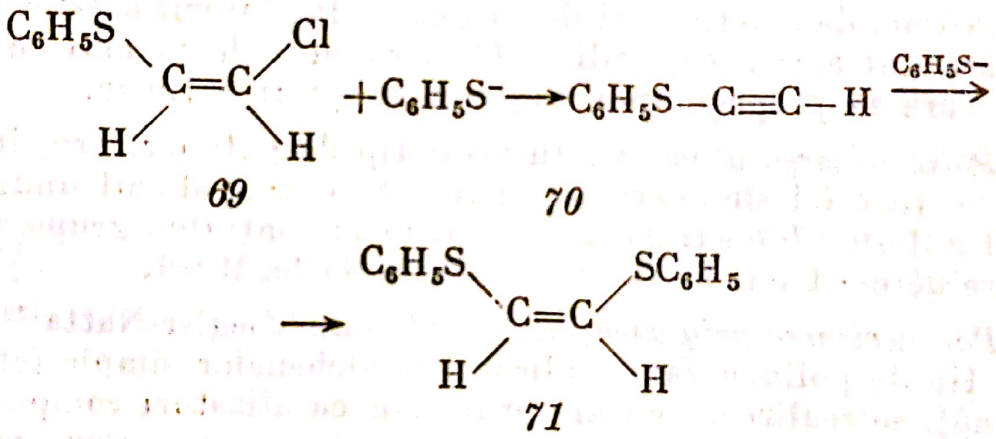
[122] E. D. BERGMANN, D. GINSBURG și R. PAPPO, în „Organic Reactions", *10*, 179 (1959).

xidului de sodiu cu esterii β-clorcrotonici, *68*, în care produșii de adiție sînt de asemenea esteri nesaturați[123]



68

Un exemplu de adiție precedată de o reacție de eliminare cu formarea unui derivat acetilenic este adiția tiofenolului în mediu bazic la *cis* și *trans*-1-cloro-2-tiofenoxietilene[124], *69*. Indiferent de alchena de la care se pornește, se obține același aduct, *71*.



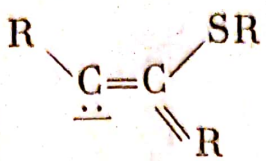
69 *70* *71*

Mersul acestei reacții se explică prin capacitatea clorderivatului, *69*, de a elimina cu ușurință hidracid trecînd în acetilena *70*, mai reactivă față de reactantul nucleofil decît clorderivatul *69*. Este interesant de menționat faptul că aceste adiții decurg stereospecific *trans*. Mecanismul ar putea fi în trepte, cu for-

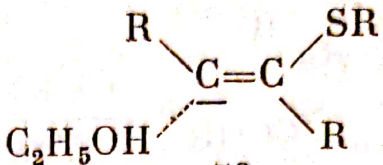
[123] D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON și R. F. M. WHITE, în „J. Chem. Soc.", *1960*, 2349.

[124] F. MONTANARI, în „Gazz. Chim. Ital.", *86*, 747 (1956): un alt exemplu v. L. K. MONTGOMERY și L. E. APPLEGATE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 2952 (1967).

marea unui carbanion vinilic stabil, *72*, sau concertat, prin starea de tranziție *73*[125].



72



73

5. REACȚII DE POLIMERIZARE IONICĂ

Reacțiile de polimerizare sînt reacții de poliadiție, care pot decurge ionic sau radicalic. Se cunosc trei tipuri mai importante de polimerizare ionică:

a. *Polimerizarea cationică*, cunoscută de multă vreme, are drept intermediari de reacție ioni de carbeniu. Inițiatorii acestei polimerizări sînt acizii, capabili să formeze cu alchena ioni de carbeniu care să propage apoi creșterea lanțului polimer.

b. *Polimerizarea anionică*. În acest tip de polimerizare, intermediarii reacției sînt carbanioni rezultați prin atacul unui nucleofil puternic (de ex. $NaNH_2$) la alchena conținînd grupe atrăgătoare de electroni legate direct de dubla legătură.

c. *Polimerizarea prin agenți de complecsare* (Ziegler-Natta[126,127]). Acest tip de polimerizare, aplicabil și alchenelor simple (etenă, propenă), se realizează cu ajutorul unor catalizatori compuși în esență dintr-un derivat organometalic și o sare a unui metal tranzițional.

Derivatul organometalic în procedeul Ziegler-Natta poate fi trietilaluminiu[128] amilsodiu[126] etc., care după cum se știe sînt reactanți nucleofili tipici. Sărurile metalelor tranziționale (de

[125] E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 349.

[126] K. ZIEGLER, H. HOLZKAMP, H. BREIL și H. MARTIN, în „Angew. Chem.", *67*, 541 (1955).

[127] G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI și G. MORAGLIO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 170 8 (1955).

[128] C. D. NENITZESCU, C. HUCH și A. HUCH, în „Angew. chem.", *68*, 438 (1956); „Rev. Chim.", *7*, 573 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

ex. titan, vanadiu) pot fi privite drept reactanți electrofili, aceștia formînd cu alchenele nucleofile complecși π, în care metalul tranzițional folosește orbitalii *d* vacanți [129]. Necesitatea utilizării concomitente a acestor două componente în polimerizarea Ziegler-Natta indică un mecanism mai complex, în care ionii de carbeniu sau carbanionii simpli nu pot fi implicați. La aceeași concluzie duce și faptul că polimerizarea este de regulă stereospecifică[130,131], ducînd la polimeri în care atomii de carbon asimetrici au fie aceeași configurație (izotactici) fie configurație alternantă (sindiotactici) (fig. IX.1).

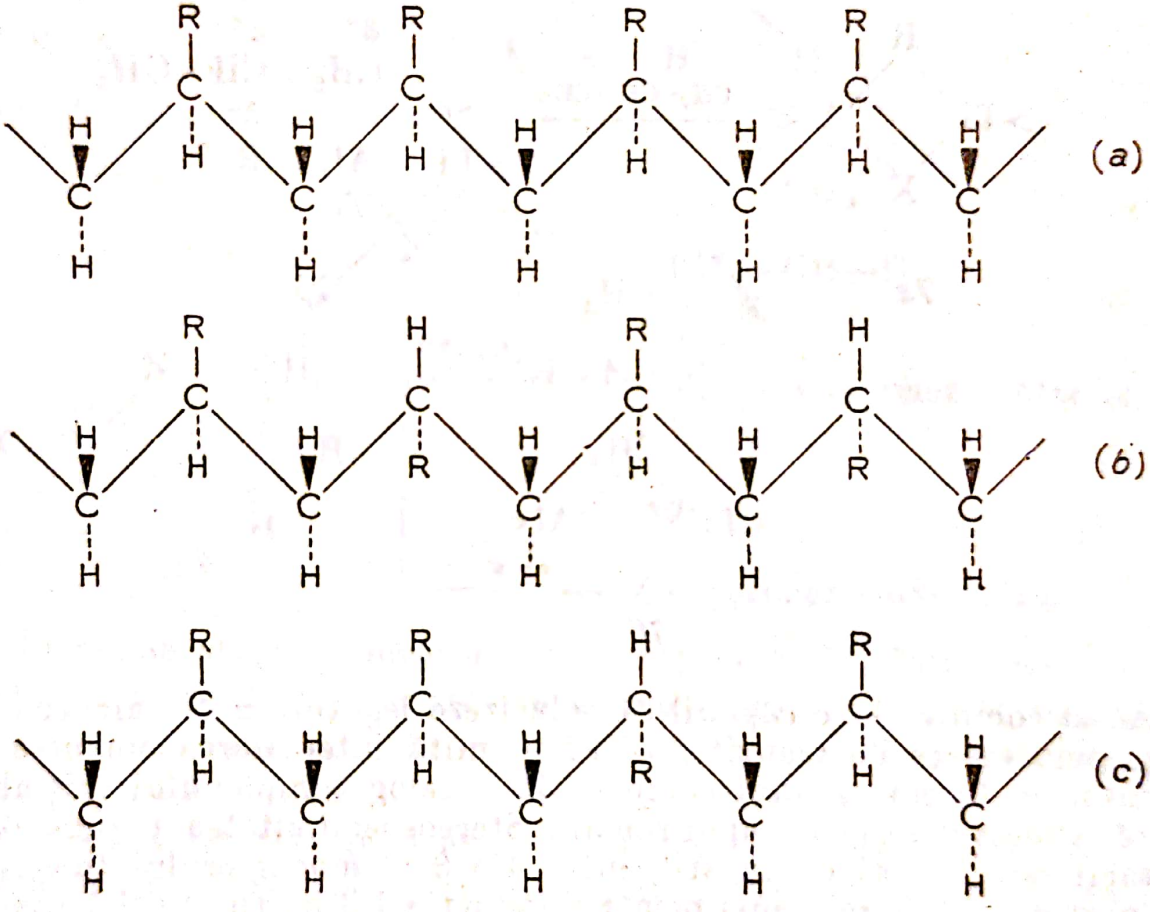


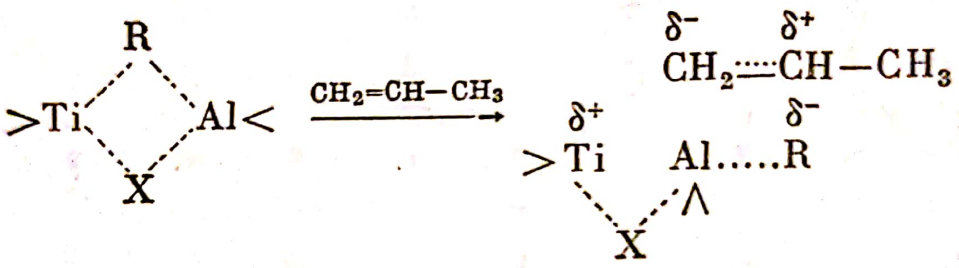
FIG. IX. 1a) Polimer izotactic; b) polimer sindiotactic; c) polimer atactic.

[129] E. O. FISCHER și H. WERNER, în „Angew. Chem.", *75*, 57 (1963).
[130] M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX și H. F. MARK, în J. Polymer Sci., *56*, 153 (1962).
[131] M. GOODMAN, în „Topics in Stereochemistry", vol. 2, N. L. ALLINGER și E. L. ELIEL, Interscience Publishers, New York, 1967, p. 73.

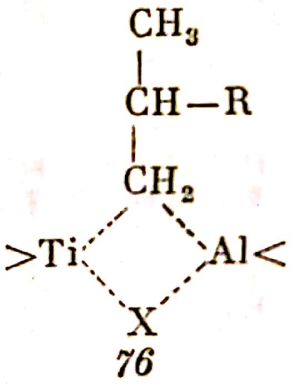
Scanned with OKEN Scanner

Pentru explicarea acestor reacții s-au propus două mecanisme mai importante care pot da socoteală de stereochimia polimerizării: mecanismul bimetalic și monometalic.

Mecanismul bimetalic[132] implică necesitatea ambelor centre metalice din catalizator în creșterea lanțului polimer. Se admite că agentul activ în polimerizare este complexul rezultat din trietilaluminiu și sarea de titan a cărui structură cu punte, *74*, este asemănătoare cu structura dimerilor derivaților de aluminiu sau bor. Grupa alchil în complex este atrasă atît de titan, cît și de aluminiu.



74 *75*



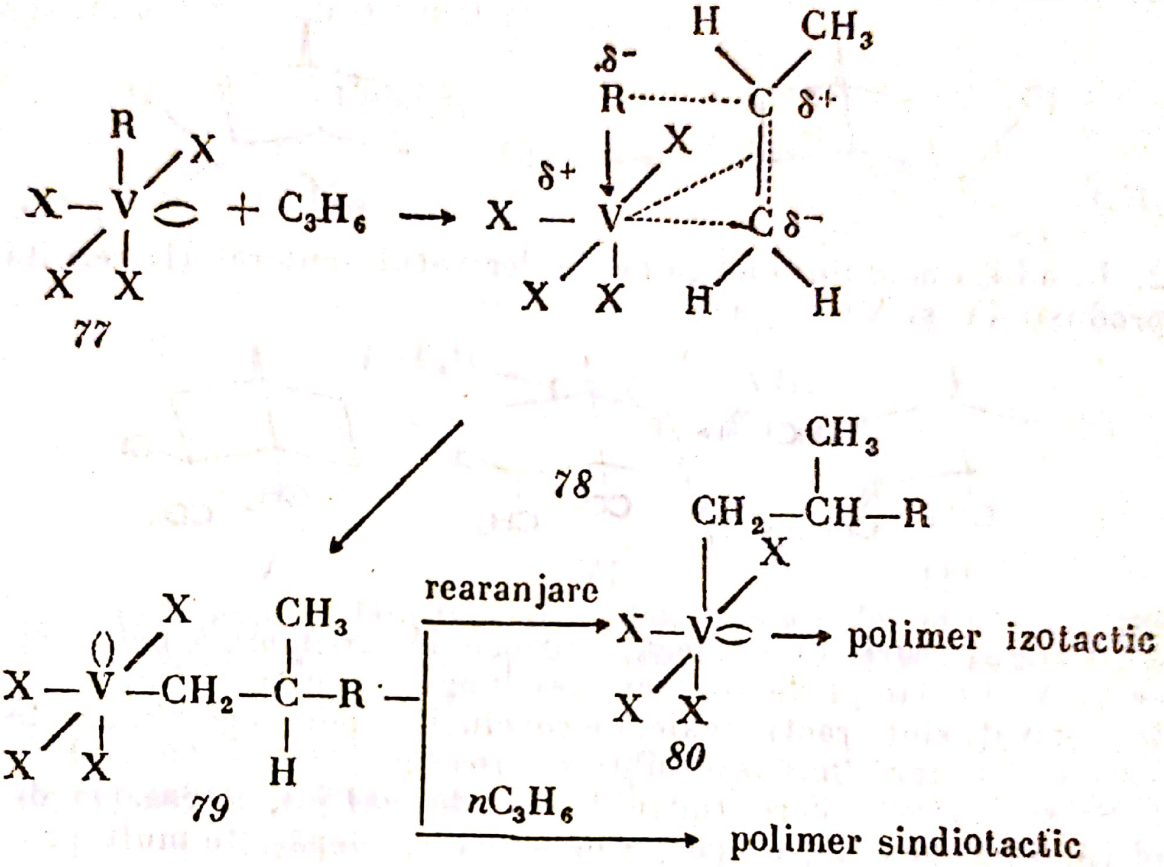
76

Acest complex este capabil să polarizeze legătura π din alchenă, și prin starea de tranziție *75* să permită intercalarea monomerului cu formarea unui complex *76*, analog complexului inițial *74*. Procesul se poate apoi repeta. Stereospecificitatea polimerizării este indusă de substituentul din β al monomerului (metil în exemplul de mai sus) printr-o inducție 1,3 de tipul celei discutate anterior.

Mecanismul monometalic[133] admite că în creșterea lanțului polimer este implicat un singur centru metalic, și anume me-

[132] G. NATTA, în „J. Polymer Sci.", *48*, 219 (1960).
[133] E. YOUNGMAN și J. BOOR Jr., în „Macromolecular Reviews" *2*, 33 (1967).

talul tranziţional din sarea respectivă. Derivatul organometalic este necesar numai pentru transferarea unei grupe alchil şi formarea derivatului *77*, care este de fapt agentul activ.



În prima etapă se formează un complex π, *78*, între agentul activ şi alchenă în care are loc migrarea grupei R de la metal la unul dintre atomii de carbon ai alchenei cu formarea unui complex, *79*, similar, dar steric neechivalent complexului *77*. Datorită orientării grupelor voluminoase în complexul *78* procesul de migrare decurge stereospecific. Prin repetarea acestui proces rezultă un polimer sindiotactic. Dacă însă complexul *79* suferă rearanjarea la structura *80* (echivalentă complexului *77*), polimerizarea duce la un polimer izotactic.

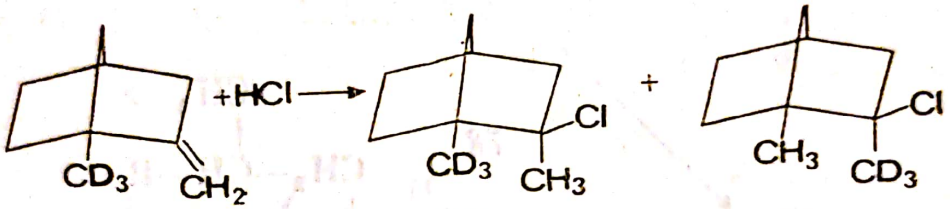
Din aceste două mecanisme, mecanismul monometalic pare mai plauzibil, întrucît este aplicabil şi în cazul folosirii derivaţilor organosodici.

5. PROBLEME

1. Ce produşi pot rezulta prin adiţia de halogen la norbornenă, I, şi norbornadienă, II.

I II

2. În adiţia acidului clorhidric la derivatul deuterat III rezultă produşii IV şi V:



III IV V

La timpi scurţi de contact derivatul IV predomină net derivatul V. La timpi de contact mai lungi proporţiile dintre cei doi derivaţi sînt practic egale. Ce concluzii se pot trage din aceste rezultate asupra mecanismului de reacţie?

3. Să se indice la care dintre dienele de mai jos, în reacţia de adiţie a halogenilor, proporţia de aduct 1,2 depăşeşte mult proporţia de aduct 1,4:

$CH_2=CH-CH=CH_2$ (VI) ; $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ (VII)

$HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH$ (VIII) ; $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ (IX)

4. În adiţia acidului hipocloros la derivaţi alilici se obţine o proporţie ridicată de derivat de 1-propanol, X:

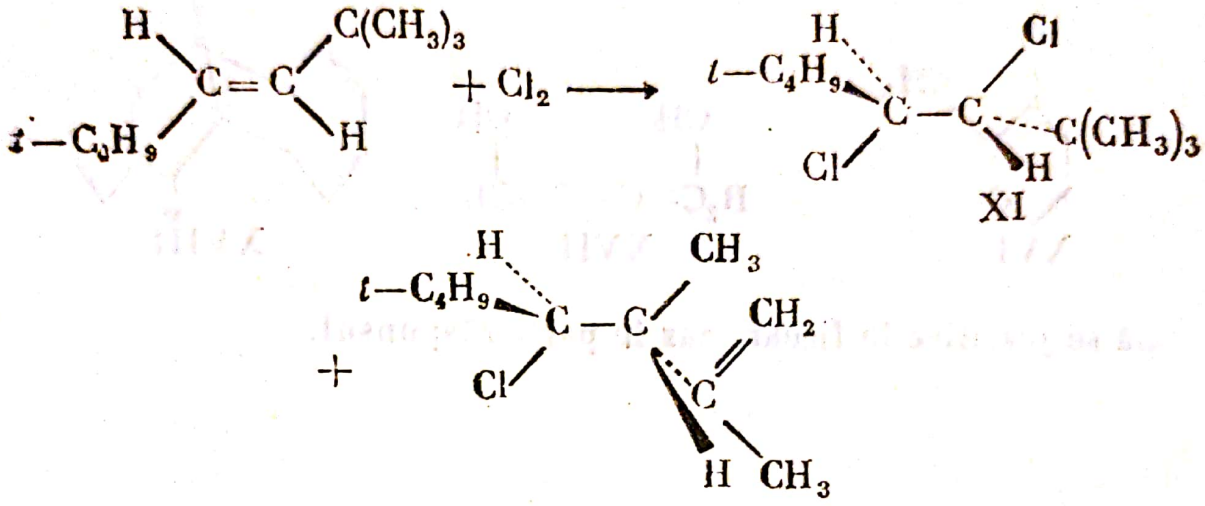
$$CH_2=CH-CH_2X+HOCl\longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2X + \text{alţi produşi}$$

X

Cum se explică faptul că proporţia de clorhidrină, X, creşte o dată cu natura substituentului X în ordinea: H < OH < Cl.

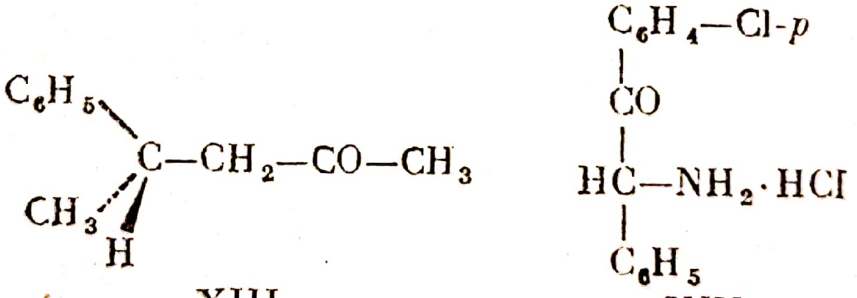
Scanned with OKEN Scanner

5. Cum se poate explica faptul că în adiția clorului la 1,2-di-*t*-butiletene din alchena *cis* rezultă numai aductul *trans*, în timp ce în adiția la alchena *trans* pe lîngă aductul de adiție *trans* mai rezultă și o cloralchenă formată printr-o migrare stereospecifică a unei grupe metil:

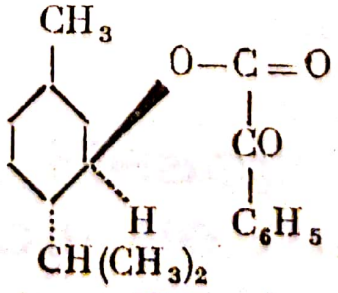


6. Cum se explică faptul că în adiția halogenilor la *t*-butiletenă adiția clorului are loc cu transpoziție în timp ce adiția bromului are loc fără transpoziție?

7. Ce produs principal de reacție este de așteptat să rezulte în reacția bromurii de fenilmagneziu cu derivații carbonilici de mai jos:



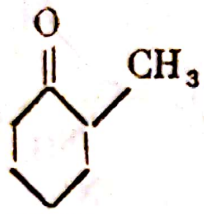
XIII XIV



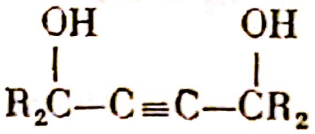
XV

8. Cum se poate explica faptul că alchinele sînt mai ușor atacabile de către reactanții nucleofili decît sînt atacabile alchenele?

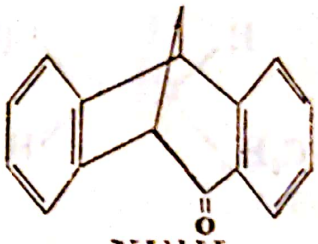
9. Preziceți care vor fi produșii principali de reacție în reducerea cu hidrură de litiualuminiu a următorilor derivați:



XVI



XVII



XVIII

Să se justifice în fiecare caz în parte răspunsul.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA A III-A

Reacţii homolitice și reacţii de reorganizare a compușilor nesaturaţi

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul X

Reacţii homolitice

1. RADICALI LIBERI. REACŢII RADICALICE

1.1. RADICALI LIBERI INTERMEDIARI ÎN REACŢII CHIMICE

Prima moleculă care a fost recunoscută ca un radical liber a fost trifenilmetilul, obţinut de Gomberg[1] în 1900. Trifenilmetilul face parte din clasa radicalilor liberi stabili (cu viaţă lungă) care nu vor face obiectul prezentului capitol. În acest capitol vor fi discutate reacţiile în care intermediarii reactivi sînt radicalii liberi mai puţin stabili (radicali liberi cu viaţă scurtă).

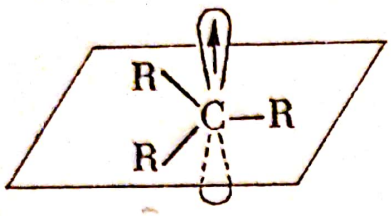
Atomul de carbon centrul dintr-un radical liber are hibridizare sp^2 şi în consecinţă molecula este plană avînd simetrie trigonală, *1*. Planaritatea moleculei a fost confirmată în unele cazuri[2] şi prin metode fizice moderne. În momentul generării unui radical liber există însă posibilitatea ca acesta să posede o structură piramidală, *2*, labilă, convertibilă rapid într-o structură plană. Asemenea molecule radicalice piramidale au putut fi captate şi identificate prin reacţii chimice[3], viaţa lor fiind însă extrem de scurtă, de ordinul 10^{-8} — 10^{-9} s. (vezi pag. 611).

Introducerea de grupe metil la atomul de carbon al radicalului metil stabilizează molecula, dar într-o măsură mult mai

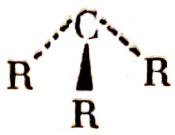
[1] M. GOMBERG, în „Ber. dtsch. chem. Ges., *33*, 3150 (1900).
[2] T. COLE, H. O. PRITCHARD, N. R. DAVIDSON şi M. McCORNELL, în „Mol. Phys.", *1*, 406 (1958); R. W. FESSENDEN şi R. H. SCHULER, în „J. Chem. Phys.", *39*, 2147 (1963).
[3] P. D. BARTLETT, R. E. PINCOCK, J. H. ROLSTON, W. G. SCHINDEL şi L. A. SINGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2590 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

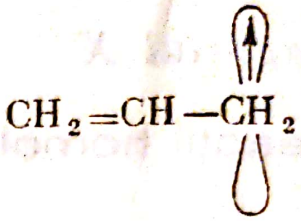
mică decît în cazul ionilor de carbeniu (vezi tabelul IV.5). Această diferență în stabilizarea produsă de grupele metil în cele două specii reactive se datorește intervenției efectelor de hiperconjugare în stabilizarea ionilor de carbeniu, efecte care



1



2



3

sînt mai puțin importante în stabilizarea radicalilor liberi (vezi și p. 268). Stabilizarea radicalilor liberi prin conjugare p-π joacă însă un rol important, ca și în cazul ionilor de carbeniu. Un exemplu în acest sens îl constituie radicalul alil, *3*, a cărui energie de delocalizare calculată[4] și determinată experimental[5] este semnificativă.

Staudinger[6] a fost primul care a întrevăzut apariția radicalilor liberi în procesul de polimerizare (1920). Cîțiva ani mai tîrziu, Taylor[7] sugerează posibilitatea existenței radicalilor liberi ca intermediari în unele reacții chimice. Identificarea de către Paneth[8-10] în lucrări începînd din 1929 a radicalilor liberi inferiori (metil, etil), în fază gazoasă, a contribuit în mare măsură la admiterea apariției acestor specii în unele procese chimice. Anul 1937 poate fi considerat însă anul în care apariția radicalilor liberi în reacții chimice a fost exact dovedită și recunoscută. În acest an Kharasch și Mayo[11] demonstrează că

[4] A. STREITWIESER Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* J. Wiley, 1961, p. 392.
[5] D.M. GOLDEN, K.W. EGGER și S.W. BENSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5416, 5420 (1964).
[6] H. STAUDINGER, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *53*, 1073 (1920).
[7] H. S. TAYLOR, în „Trans. Faraday Soc.", *21*, 560 (1925).
[8] F. A. PANETH și W. HOFEDITZ, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *62*, 1335 (1929).
[9] F. A. PANETH și W. L. LAUTSCH, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *64*, 2702 (1931).
[10] F. A. PANETH și W. LAUTSCH, în „J. Chem. Soc.", *1935*, 380.
[11] M. S. KHARASCH, H. ENGELMANN și F. R. MAYO, în „J. Org. Chem.", *2*, 288 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

adiția anormală a acidului bromhidric la alchene[12] este un proces radicalic, fapt recunoscut independent și de Hey și Waters[13]. Tot în acest an Flory[14] stabilește natura radicalică a polimerizării vinilice. Este recunoscut astăzi[15-20] că atomii și radicalii liberi intervin în numeroase procese avînd loc în fază gazoasă și soluție.

1.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR RADICALICE

După Walling[16] se disting patru clase de reacții radicalice.

a) *Reacții de formare a radicalilor liberi.* Reacțiile de formare a radicalilor liberi implică ruperea homolitică a unei legături chimice:

$$A—B \rightarrow A\cdot + B\cdot . \qquad (1)$$

Ruperea homolitică (1) se poate realiza pe cale termică, fotochimică sau prin reacții de transfer de electroni.

Se știe astăzi că majoritatea moleculelor organice se pot descompune la încălzire în radicali liberi[15].

Generarea radicalilor liberi prin descompunere fotochimică este o metodă prețioasă, deoarece se poate realiza și la temperaturi foarte joase. Iradierea acetonei[21] este, de exemplu, o metodă utilă pentru obținerea radicalilor metil:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + CH_3CO\cdot . \qquad (2)$$

[12] M. S. KHARASCH și F. R. MAYO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *55*, 2568 (1933).
[13] D. H. HEY și W. A. WATERS, în „Chem. Rev.", *21*, 169 (1937).
[14] P. J. FLORY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *59*, 241 (1937).
[15] E. W. R. STEACIE, *Atomic and Free Radicals Reactions*, Reinhold Publ. Corp. New York, 1954.
[16] C. WALLING, *Free Radicals in Solutions*, J. Wiley, New York, 1957.
[17] G. H. WILLIAMS, *Homolytic Aromatic Substitutions*, PergmonPress 1960.
[18] G. SOSNOSKY, *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, McMillian Comp., New York, 1964.
[19] W. A. PRYOR, *Free Radicals*, MacGraw Hill Book Comp. New York, 1966.
[20] G. H. WILLIAMS, ed. *Advances in Free Radical Chemistry*, Logos Press and Academic Press, vol. 1, 1965; vol. 2, 1967.
[21] W. A. NOYES Jr. și L. M. DORFMAN, în „J. Chem. Phys.", *16*, 788 (1948).

Scanned with OKEN Scanner

Formarea radicalilor liberi prin reacţii de transfer de electroni se poate realiza în diverse moduri. Bine cunoscută este descompunerea peroxizilor în prezenţa ionilor de fier bivalent[22].

$$Fe^{++} + ROOH \longrightarrow Fe^{+++} + RO\cdot + HO^-$$

O reacţie mai neobişnuită de formare de radicali liberi este reacţia compuşilor organolitici cu compuşi halogenaţi[23]:

$$C_2H_5Li + C_2H_5I \longrightarrow 2C_2H_5\cdot + LiI \qquad (3)$$

Demonstrarea caracterului radicalic al acestei reacţii nu a fost posibil decît prin folosirea metodelor fizice moderne (v. pag. 565).

b) *Transformări radicalice.* Radicalii liberi sînt specii instabile care, ca şi ionii de carbeniu, se pot stabiliza prin reacţii de descompunere în alţi radicali liberi alături de molecule stabile, sau prin reacţii de transpoziţie în radicali liberi mai stabili. Sînt bine cunoscute reacţiile de descompunere a radicalilor liberi superiori în radicali inferiori şi o alchenă[24] (4), precum şi reacţiile de transpoziţie, ca de exemplu transformarea radicalului 2,2,2-trifeniletil în radicalul de tip benzhidrilic, mai stabil[25](5):

$$CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CH_2{=}CH_2 \qquad (4)$$

$$(C_6H_5)_3C{-}CH_2\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}{-}CH_2C_6H_5. \qquad (5)$$

c) *Reacţiile radicalilor liberi cu substanţe organice.* Datorită marii reactivităţi a radicalilor liberi, aceştia pot reacţiona în cele mai diverse moduri cu substanţele chimice organice. Ei pot fi implicaţi în reacţii de deplasare, adiţie, polimerizare, eliminare etc., reacţii care decurg de obicei în lanţ.

[22] M. S. KHARASCH, A. FONO şi W. NUDENBERG în „J. Org. Chem.", *15*, 763 (1950).

[23] H. R. WARD, R. G. LAWLER şi R. A. COOPER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 746 (1969).

[24] F. O. RICE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *53*, 1959 (1931).

[25] D. B. DENNEY şi N. F. NEWMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 4692 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

d) *Procese de distrugere a stării radicalice*. Starea radicalică poate fi distrusă prin reacții de combinare (6), reacții de disproporționare (7) sau reacții de transfer de electroni (8):

$$R\cdot + R'\cdot \longrightarrow R-R' \qquad (6)$$

$$2\ RCH_2CH_2\cdot \longrightarrow RCH_2CH_3 + RCH=CH_2 \qquad (7)$$

$$RO\cdot + Fe^{++} \longrightarrow RO^- + Fe^{+++}. \qquad (8)$$

1.3. CARACTERISTICILE REACȚIILOR RADICALICE

Reacțiile homolitice se deosebesc de reacțiile heterolitice prin următoarele trăsături caracteristice:

a) Decurg cu egală ușurință în fază gazoasă și în soluție, fiind puțin influențate de natura și polaritatea dizolvantului.

b) Sînt insensibile la acțiunea catalizatorilor acizi sau bazici (tip Brönsted sau Lewis). Sînt influențate în schimb de prezența în concentrații foarte mici a unor substanțe numite *inițiatori*, capabile să se descompună în radicali liberi și să inițieze astfel reacția radicalică. Inițiatorii, spre deosebire de catalizatori, se consumă în cursul reacției.

c) Sînt influențate favorabil de lumină, a cărei acțiune se datorește generării pe cale fotochimică a radicalilor liberi, capabili să inițieze procesul homolitic respectiv.

d) Sînt sensibile la prezența în concentrații foarte mici a unor substanțe numite *inhibitori*. Inhibitorii au proprietatea de a se combina cu radicalii liberi reactivi formînd molecule nereactive, incapabile să continue reacția radicalică. Ca și inițiatorii, inhibitorii se consumă în reacție. Prezența accidentală în amestecul de reacție a unor astfel de substanțe poate provoca încetarea sau întîrzierea reacției pînă în momentul în care aceste substanțe au fost consumate. Perioada de timp scursă pînă la declanșarea normală a reacției poartă denumirea de *perioadă de inducție*. Acțiunea inițiatorilor, inhibitorilor și intervenția unei perioade de inducție sînt trăsături foarte caracteristice pentru reacțiile radicalice înlănțuite.

e) Au selectivitate mult mai redusă decît cea a intermediarilor ionici (ioni de carbeniu, carbanioni). Din această cauză

Scanned with OKEN Scanner

numărul produşilor de reacţie rezultaţi printr-un proces homolitic este mult mai mare decît în procesele heterolitice similare. Astfel în substituţia aromatică homolitică[17], indiferent de natura substituentului preexistent în moleculă, se formează cantităţi practic egale de derivaţi *meta* şi *para*, alături de izomerul *orto* care de obicei predomină.

f) Cinetica reacţiilor radicalice este caracteristică şi mult mai complexă decît a reacţiilor ionice datorită numărului mai mare de reacţii elementare care au loc în aceste procese. Variaţia reactivităţii în funcţie de efectele substituenţilor din substrat este sensibil mai mică în reacţiile radicalice decît în cele heterolitice. Astfel, în reacţiile de substituţie aromatică homolitică[17], reactivitatea nitrobenzenului este de numai 2,3 ori mai mică decît a toluenului, în timp ce în substituţia aromatică nucleofilă sau electrofilă diferenţa de reactivitate între aceşti derivaţi este mult mai mare, atingînd uneori [26] valori de ordinul 10^3—10^9.

1.4. REACŢII RADICALICE ÎN SOLUŢIE. EFECTUL DE CUŞCĂ

O reacţie homolitică între un radical, R · şi un substrat, S, presupune, de altfel ca orice proces chimic, o difuzie a reactantului (radicalul R ·) pînă în imediata vecinătate a substratului S cu care acesta reacţionează [27].

Dacă se notează cu k_d, respectiv k_{-d} vitezele de difuzie (apropiere şi depărtare de substrat) şi cu k_c viteza procesului chimic propriu-zis, constanta de viteză observată va fi dată de relaţia (10):

$$R\cdot + S \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} R\cdot S \xrightarrow{k_c} \text{produşi} \qquad (9)$$

$$k_{obs} = \frac{k_c k_d}{k_c + k_{-d}}. \qquad (10)$$

[26] O. A. REUTOV, *Probleme teoretice ale chimiei organice*, Editura Academiei, Bucureşti, 1964, p. 418.

[27] A. M. NORTH, în „Quart. Rev.", *20*, 421 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă viteza de difuzie este mare, procesul chimic respectiv va fi controlat numai de reactivitatea chimică (k_c) a radicalului liber. Cu alte cuvinte, viteza formării produşilor de reacţie poate fi prezisă cunoscîndu-se numai viteza de formare a radicalilor liberi, R · . Aceasta este în general valabil pentru reacţiile în fază gazoasă, nu însă pentru reacţiile în soluţie.

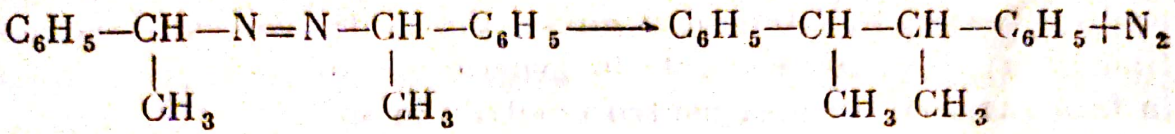
Radicalii liberi fiind specii reactive şi în general neselective au posibilitatea ca în soluţie, înainte de a întîlni moleculele de substrat, S, să reacţioneze cu dizolvantul existent în exces mare. Un asemenea curs al reacţiei poate duce la un nou radical liber, capabil să iniţieze o altă reacţie radicalică (transfer de lanţ) şi prin aceasta natura produşilor de reacţie poate varia foarte mult faţă de reacţia condusă în fază gazoasă.

Generarea radicalilor liberi în diverşi dizolvanţi a arătat că eficacitatea acestora în a iniţia reacţii radicalice (de exemplu polimerizare) este mult mai mică decît ar fi de aşteptat din cantitatea de radicali liberi produsă. Eficacitatea mică a radicalilor liberi în soluţie se poate explica dacă ţinem seama că ei rezultă într-o cuşcă de dizolvant[28-30]. Pentru a declanşa procesul radicalic, aceştia trebuie să iasă din cuşca de dizolvant şi să difuzeze în masa de reacţie. Înainte de a face aceasta, se pot însă combina între ei formînd molecule stabile, inactive în reacţiile ulterioare. Această scădere a eficacităţii radicalilor liberi în a iniţia reacţii radicalice, ca rezultat al combinării lor în cuşca de dizolvant în care au luat naştere, poartă denumirea de efect de cuşcă (*cage effect*). Efectul de cuşcă poate fi uneori apreciat din reacţiile de combinare a radicalilor liberi între ei sau din combinarea acestora (în afara cuştii de dizolvant) cu un agent eficace de captare (*scavenger*). Astfel proporţia produşilor de reacţie care ar fi de aşteptat să rezulte la descompunerea [31] unui amestec echimolecular din azoderivaţii *4* şi *5*,

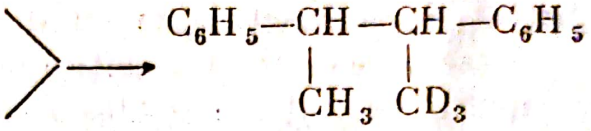
[28] J. FRANCK şi E. RABINOVITCH, în „Trans. Faraday Soc.", *30*, 120 (1934).
[29] R. M. NOYES, în „J. Chem. Phys.", *18*, 999 (1950).
[30] R. M. NOYES în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 2042 (1955); *78*, 5486 (1956).
[31] S. SELTZER şi E. J. HAMILTON Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3775 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

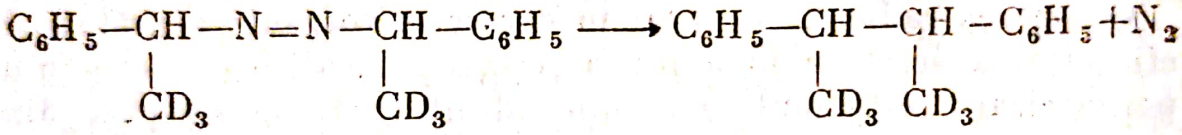
într-un solvent inert, în absența efectului de cușcă ar fi *6*: *7*: *8* = 25: 50: 25 (efectele izotopice fiind neglijabile):



4 *6*



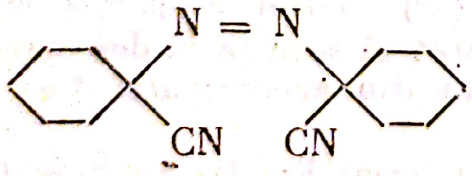
7



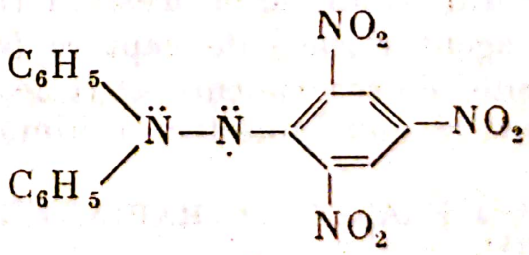
5 *8*

În realitate, proporția de produs mixt, *7*, este mult mai mică de 50% iar derivații *6* și *8* depășesc 25%, în acord cu intervenția efectului de cușcă. Din proporțiile în care rezultă acești derivați s-a putut aprecia că 29,1% din moleculele de radicali liberi formate se combină înainte de a părăsi cușca de dizolvant.

Waits și Hammond[32] au apreciat procentul de radicali liberi care reacționează în cușca de dizolvant la descompunerea azonitrilului *9*, prin efectuarea reacției în prezență de agenți de captare, ca brom, iod sau 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (*10*).



9



10

[32] H. P. WAITS și G. S. HAMMOND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1911 (1964).

Din variația cantității de produs de captare format în funcție de concentrația agentului de captare, S, s-a dedus următoarea schemă de reacții:

$$R{-}N{=}N{-}R \longrightarrow \underset{\text{cușcă de dizolvant}}{(R\cdot + N_2 + R\cdot)} \longrightarrow R{-}R + N_2$$

$$(R\cdot + N_2 + R\cdot) \longrightarrow 2R\cdot + N_2$$

$$R\cdot + S \longrightarrow RS$$

Din faptul că la concentrații mari ale agentului de captare proporția produsului de captare, RS, este mai mare decît ar fi de așteptat din schema de mai sus, s-a dedus că în aceste condiții agentul de captare poate intra în cușca de dizolvant, în care reacționează cu R · , RS fiind astfel în parte un produs de cușcă:

$$R{-}N{=}N{-}R \xrightarrow{S} \underset{\text{cușca de dizolvant}}{(R\cdot + N_2 + R\cdot + S)} \downarrow \; 2\,RS + N_2$$

Se pare că efectele de cușcă pot apare, într-o măsură mult mai mică, și în reacțiile în fază gazoasă[32a], în care rolul dizolvantului este luat de diluantul inert, gazos.

Reacțiile radicalice în cușcă de dizolvant pot fi în momentul de față bine cunoscute cu ajutorul metodei *polarizării nucleare dinamice indusă chimic (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*, CIDNP). Potrivit acestei metode[33], dacă se înregistrează spectrul RMN a unei probe în momentul producerii unei reacții radicalice, semnalele corespunzătoare produșilor de reacție pot suferi următoarele modificări:

a. Semnalele protonilor din produșii de reacție devin mult mai intense (exaltarea semnalelor), intensificările observate fiind uneori de 10^2—10^3 ori mai mari decît cele ale semnalelor normale.

b. Pe lîngă exaltarea semnalelor de absorbție obișnuite (*A*) pot apare semnale de emisie (*E*), semnale care pot precede (*EA*) sau pot urma (*AE*) semnalul de absorbție.

[32a] R. K. LYON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 1907 (1964).
[33a] H. R. WARD, în „Accounts Chem. Res.", *5*, 18 (1972).

Ambele modificări dispar scurtă vreme de la observarea acestora (Fig. X.1). S-a tras de aici concluzia[33b] că asemenea spectre trebuie să fie direct legate de viteza de formare a produșilor, și că aceasta trebuie să depindă de stările de spin nuclear a moleculelor care suferă reacția. Pornind de la această concepție, fenomenul observat, denumit polarizare nucleară dinamică, chimic indusă, a fost explicat și interpretat cu ajutorul unui model potrivit

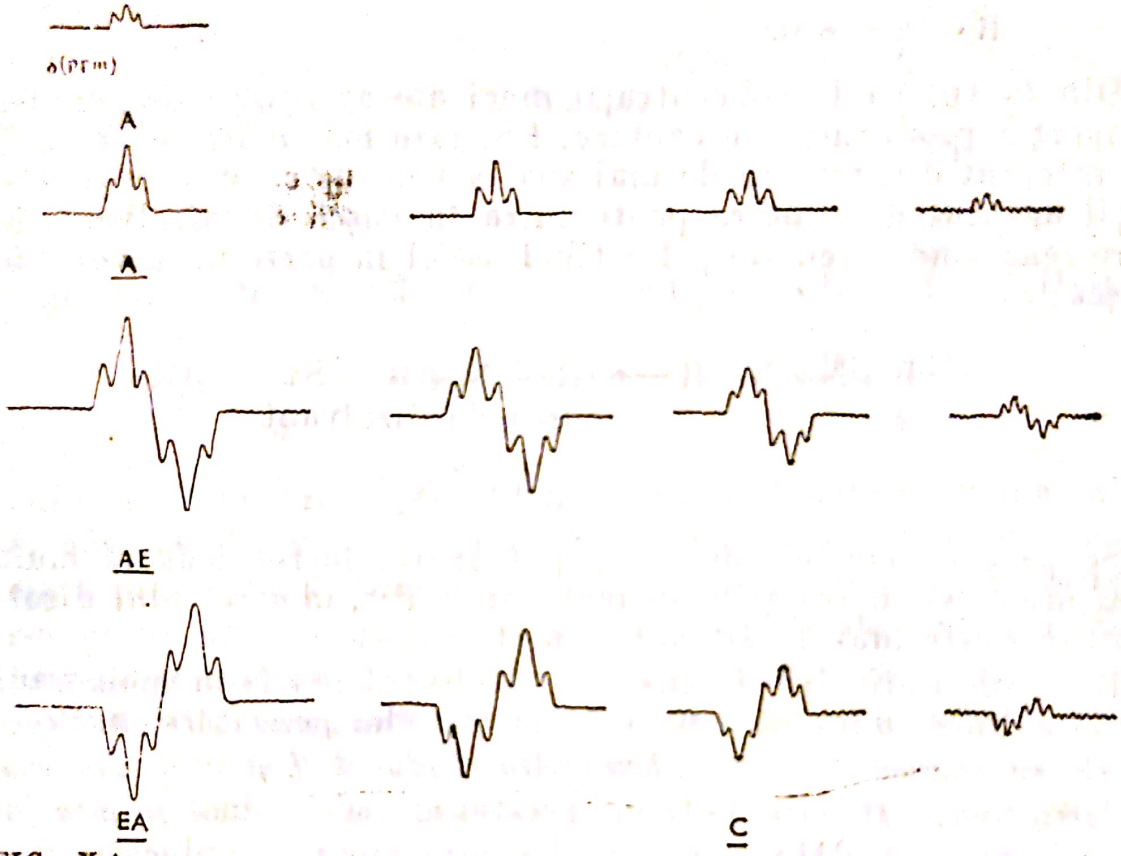


FIG. X.1
Spectre de polarizare nucleară indusă chimic: A) Semnal RMN neexaltat; B) Semnale exaltate; C) Variația în timp a semnalelor CIDNP

căruia produșii de reacție rezultă dintr-o pereche de radicali *(Radical-Pair Model)*. Forma spectrelor CIDNP (semnale de absorbție exaltate, apariția semnalelor de emisie, precum și ordinea acestor semnale, *AE* sau *EA*) pot da informații valoroase atît asupra structurii radicalilor liberi, cît și asupra transformărilor pe care aceștia le suferă în cușca de dizolvant[33a]. Cîteva aplicații a acestei metode vor fi discutate mai tîrziu.

[33b] R. G. LAWLER, în „Accounts Chem. Res.", *5*, 25 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

2. REACȚII DE FORMARE

2.1. DESCOMPUNERI TERMICE

Ușurința cu care o legătură R—X se rupe pentru a genera radicali liberi depinde de energia de disociere, D, a acestei legături. Din tabelul X.1 rezultă că legăturile carbon-metal din compușii organometalici, C—N din azoderivați, O—O din peroxizi au energiile de disociere cele mai mici. Din această cauză compușii organometalici, azoderivații și peroxizii organici sînt cel mai des utilizați în generarea de radicali liberi.

TABELUL X-1

Energii de disociere D (kcal/mol) a unor legături R—X[a]

Legătură	D	Legătură	D
CH_3—H	101	CH_3S—H	89
C_2H_5—H	98	CH_3S—SCH_3	73
$(CH_3)_2CH$—H	89	CH_3—Br	68
$(CH_3)_3C$—H	85	HO—OH	54
CH_3—CH_3	83	CH_3Hg—CH_3	52
CH_3CO—CH_3	72	CH_3—N=NCH$_3$	52
CH_3CO—$COCH_3$	60	GBr_3—Br	49
		CH_3 — Cd—CH_3	24

a) După Walling[16] p.49

2.1.1. Descompunerea termică a compușilor organometalici

Radicalii liberi inferiori au fost obținuți de Paneth[8-10] prin descompunerea compușilor tetraalchilplumbici.

$$(CH_3)_4Pb \rightleftharpoons 4\ CH_3\cdot + Pb. \qquad (11)$$

Reacția este reversibilă. Trecîndu-se un curent de gaz inert conținînd tetrametilplumb prin tubul de sticlă A (fig. X.2) și încălzind acest tub într-o regiune a, se constată că în această regiune se depune o oglindă metalică. În același timp în trapa B, răcită cu azot lichid, nu condensează compus organometalic,

ceea ce arată că descompunerea a avut loc cantitativ de la stînga la dreapta conform ecuației (11). Dacă se repetă experiența, încălzindu-se însă tubul în regiunea *b* se constată că concomitent cu depunerea oglinzii de plumb în *b* dispare oglinda metalică inițial depusă în *a*, iar în trapa *B* se colectează tetrametilplumb.

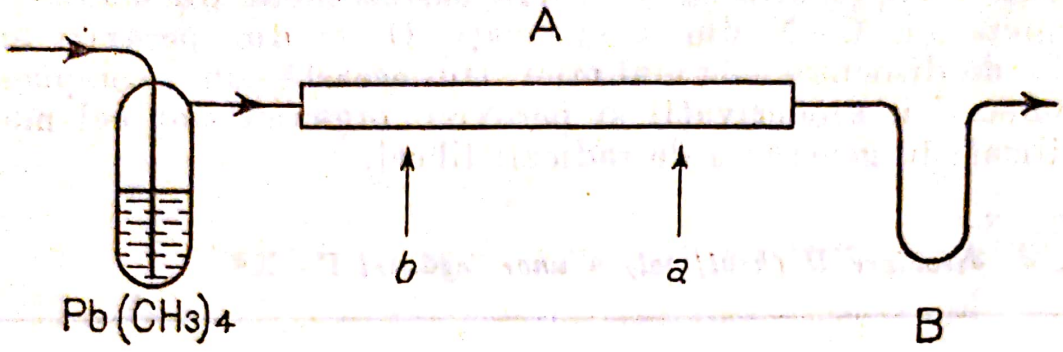


FIG. X.2

Generarea radicalilor metil prin descompunerea termică a tetrametil plumbului[8].

La temperatură joasă reacția (11) are deci loc de la dreapta la stînga. Acest mod de a capta radicalii liberi reactivi cu ajutorul oglinzilor metalice (Pb, Zn, Sb etc.) este o metodă importantă de decelare a radicalilor liberi. După poziția oglinzii metalice, viteza și presiunea gazului purtător și cantitatea de produs colectat în trapa de răcire se poate aprecia viața medie a radicalilor liberi formați. Această viață este în cazul radicalului metil în fază gazoasă de ordinul 10^{-3} s. Alți compuși organometalici capabili să se descompună în radicali liberi sînt alcooxizii metalelor tranziționale (titan de exemplu) preparați de obicei in situ[34-36]. Metoda este utilizată la obținerea dibenzilului și 1,5-dienelor și constă în tratarea alcoolului respectiv cu cantitatea corespunzătoare de clorură de titan (IV) urmată

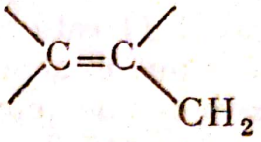
[34] E.E. van TAMELEN și M.A. SCHWARTZ, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 3277 (1965).

[35] K. B. SHARPLESS, R. P. HANZLICK și E. E. van TAMELEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 209 (1968).

[36] E. E. van TAMELEN, B. AKERMARK și K. B. SHARPLESS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1552 (1969).

de reducerea alcooxidului format cu potasiu metalic. Mecanismul radicalic după van Tamelen[36] este următorul:

$$RO^- + TiCl_4 \longrightarrow (RO)_2TiCl_2 \xrightarrow{K} (RO)_2Ti \longrightarrow TiO_2 2R\cdot \longrightarrow R{-}R,$$

în care $R = C_6H_5{-}CH_2$ sau 

2.1.2. Descompunerea azoderivaților

Prin descompunerea termică a azoderivaților pot fi generați atît monoradicali cît și diradicali liberi:

$$R{-}N{=}N{-}R \longrightarrow 2R\cdot + N_2 \longrightarrow \text{produși}$$

sau $+ N_2 \longrightarrow$ produși.

11

Ușurința cu care aceștia se descompun depinde de natura radicalului R. Astfel, în timp ce azobenzenul, $C_6H_5N{=}NC_6H_5$ nu poate fi descompus termic în radicali liberi, azotrifenilmetanul, $Ph_3CN{=}NCPh_3$ se descompune[37] cu ușurință chiar la $-40°$.

Descompunerea azoderivaților poate decurge după un mecanism în trepte:

$$R{-}N{=}N{-}R \longrightarrow R{-}N{=}N\cdot + R\cdot \qquad (12)$$

$$R{-}N{=}N\cdot \longrightarrow R\cdot + N_2 \qquad (13)$$

sau un mecanism concertat în care cele două legături se rup sincron:

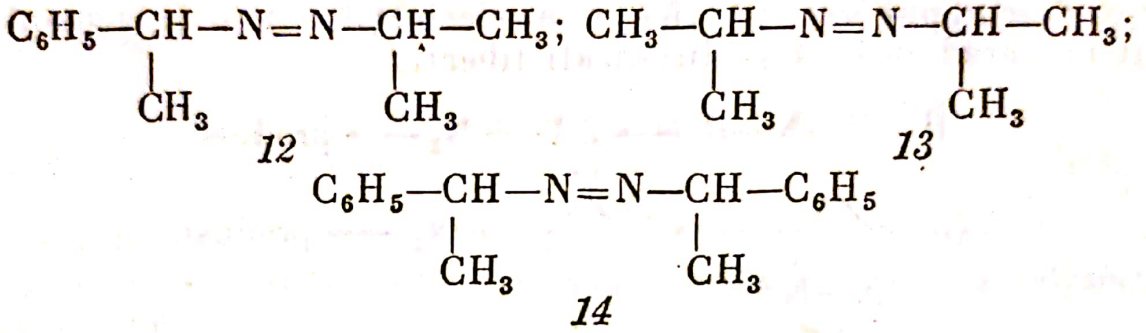
$$R{-}N{=}N{-}R \longrightarrow 2\ R\cdot + N_2. \qquad (14)$$

Mecanismul în trepte, puțin frecvent, este întîlnit de exemplu în descompunerea benzilazometanului [38], radicalul benzil, mult mai stabil decît radicalul metil, formîndu-se în prima treaptă a reacției.

[37] H. WIELAND, H. von HOVE și K. BORNER, în „Liebigs Ann. Chem.", *446*, 31 (1926).

[38] S. SETZER și F. T. DUNNE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2628 (1965).

Majoritatea azoderivaţilor se descompun însă printr-un mecanism concertat[32,33,39-42]. Argumentul se bazează pe reactivitatea diferită a azoderivaţilor. Astfel, azoderivatul *12* este mai reactiv decît azoderivatul *13*, datorită faptului că radicalii de tip benzilic sînt mai stabili decît radicalii alifatici. Faptul însă că azoderivatul *14* este mai reactiv decît derivatul *12* de 40 de ori nu poate fi pus în acord cu mecanismul în trepte în care etapa lentă ar fi ruperea aceleiaşi legături (12). Un mecanism în trepte ar duce la o diferenţă în reactivitate mult mai mică, dată numai de factorul statistic (2 în cazul de faţă).



12 *13* *14*

Descompunerea azoderivaţilor ciclici, *11*, (pirazoline) se poate face termic sau fotochimic[43-47]. Din variaţia parametrilor de activare cu natura substituenţilor din nucleul pirazolinic s-a putut demonstra[43] ruperea concertată a celor două legături. De asemenea, s-a dovedit că speciile diradicalice rezultate în descompunerea termică sînt specii singlet[44-45], în timp ce în procesul fotochimic[46-47] pot rezulta diradicali triplet.

[39] S. G. COHEN şi C. H. WANG, în „J. Amer Chem. Soc.", *77*, 3628 (1955).
[40] S. F. NELSEN şi P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 137 (1966).
[41] H. C. RAMSPERGER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *49*, 912, 1495 (1927); *51*, 2134 (1929).
[42] C. G. OVERHERGER şi A. V. Di GIULIO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 2154 (1959).
[43] R. J. CRAWFORD şi A. MISHRA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3963 (1966).
[44] R. J. CRAWFORD şi G. L. ERICKSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3907 (1967).
[45] R. J. CRAWFORD şi L. H. ALI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 3908 (1967).
[46] P. DOWD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2587 (1966).
[47] W. T. BORDEN, în „Tetrahedron Letters" *1967*, 259.

Scanned with OKEN Scanner

S-a arătat că, în descompunerea azoderivaților, cei doi radicali care iau naștere se găsesc într-o cușcă de dizolvant. Schema unei asemenea descompuneri poate fi redată după Hammond și col.[32] în felul următor:

$$\text{Descompunerea în cușcă: } RN_2R \xrightarrow{k_1} (2R\cdot + N_2) \qquad (15)$$

$$\text{Combinare în cușcă: } (2R\cdot + N_2)\cdot \xrightarrow{k_2} R{-}R + N_2 \qquad (16)$$

$$\text{Difuzarea din cușcă: } (2R\cdot + N_2) \xrightarrow{k_3} 2R\cdot + N_2 \qquad (17)$$

$$\text{Întoarcerea într-o nouă cușcă de dizolvant: } 2R\cdot \xrightarrow{k_{-3}} (2R\cdot) \qquad (18)$$

$$\text{Combinare în cușcă: } (2R\cdot) \xrightarrow{k_4} R{-}R \qquad (19)$$

$$\text{Reacție de captare: } R\cdot + S \xrightarrow{k_5} R{-}S \qquad (20)$$

Adaosul de agent de captare, S (*scavenger*), micșorează proporția de produs de combinare, probabil prin împiedicarea întoarcerii într-o nouă cușcă de dizolvant a radicalilor difuzați (18). Acest fenomen este foarte asemănător cu suprimarea întoarcerii externe în reacțiile de solvoliză (vezi pag. 160).

2.1.3. Descompunerea compușilor peroxidici și hidroperoxidici

Obținerea radicalilor liberi prin ruperea legăturii peroxidice are largi aplicații[48]. Dintre derviații peroxidici, peroxidul de benzoil este cel mai des utilizat în acest scop. În prima treaptă are loc ruperea legăturii O—O, ușor de recunoscut prin captarea radicalului liber benzoxi cu agenți de captare eficace[49].

$$C_6H_5COO{-}OOC{-}C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5COO\cdot \qquad (21)$$

Descompunerea peroxidului de benzoil a fost recent studiată cu ajutorul metodei CIDNP [49a] (v. pag. 565). Se confirmă faptul că

[48] J. O. EDWARDS, ed., *Peroxide Reaction Mechanism*, Interscience Publishers, 1962.

[49] G. S. HAMMOND și L. M. SOFFER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 4711 (1950).

[49a] R. A. COOPER, R. G. LAWLER și H. R. WARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 552 (1972).

radicalii benzoiloxi rezultă într-o cușcă de dizolvant, și că reacția de decarboxilare în cușca de solvent este deosebit de lentă în comparație cu reacția de difuzie din cușcă. Din spectrele observate se deduce că viața perechii de radicali benzoiloxi este de ordinul $10^{-6}-10^{-7}$ s.

Viteza descompunerii este accelerată de prezența radicalilor liberi, cum ar fi trifenilmetilul, și inhibată de prezența oxigenului[50], ceea ce indică o reacție înlănțuită. Neașteptat este faptul că viteza de descompunere depinde de natura dizolvantului, fiind lentă în tetraclorură de carbon și foarte rapidă în eteri. În eter etilic[51] se formează acid benzoic (cca. 1 mol per mol de peroxid descompus) alături de esterul *16*. Acest fapt, cuplat cu cinetica descompunerii[52], a dus la concluzia că descompunerea peroxidului de benzoil în esteri este indusă de dizolvant, mecanismul de reacție fiind următorul:

$$C_6H_5COO-OOCC_6H_5 \longrightarrow 2\ C_6H_5COO\cdot \qquad (22)$$

$$C_6H_5COO\cdot + R-CH_2-OR' \longrightarrow \underset{\textit{15}}{R-\dot{C}H-OR'} + C_6H_5COOH \qquad (23)$$

$$C_6H_5COO-OOC-C_6H_5 + \underset{\textit{15}}{R-\dot{C}H-OR} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\textit{16}}{R-CH(OCOC_6H_5)(OR')} + C_6H_5COO\cdot \qquad (24)$$

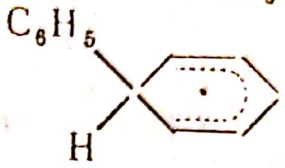
Descompunerea indusă este redată prin reacția (24). În această reacție, un radical relativ stabil, *15*, „extrage" din peroxidul de benzoil un rest benzoxi cu care formează o moleculă stabilă, esterul *16*, alături de un radical benzoxi care poate relua seria de reacții. Descompuneri induse de dizolvanți pot avea loc ori de cîte ori în cursul descompunerii iau naștere, prin reacții cu

[50] K. NOZAKI și P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *68*, 1686 (1946).
[51] W. E. CASS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 500 (1947).
[52] P. D. BARTLETT și K. NOZAKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 2299 (1947).

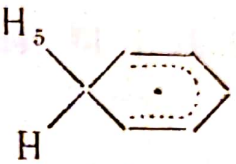
dizolvantul, radicali liberi suficient de stabili pentru a avea timp să existe în soluţie pînă la o ciocnire cu substratul. Un alt exemplu este descompunerea peroxidului de benzoil în benzen, pentru care în urma studiilor cinetice[53,54] s-a propus următorul mecanism:

$$C_6H_5COO-OOC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + 2CO_2$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \longrightarrow$$



$$C_6H_5COO-OOCC_6H_5 +$$



$$\longrightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COO\cdot + C_6H_5-C_6H_5.$$

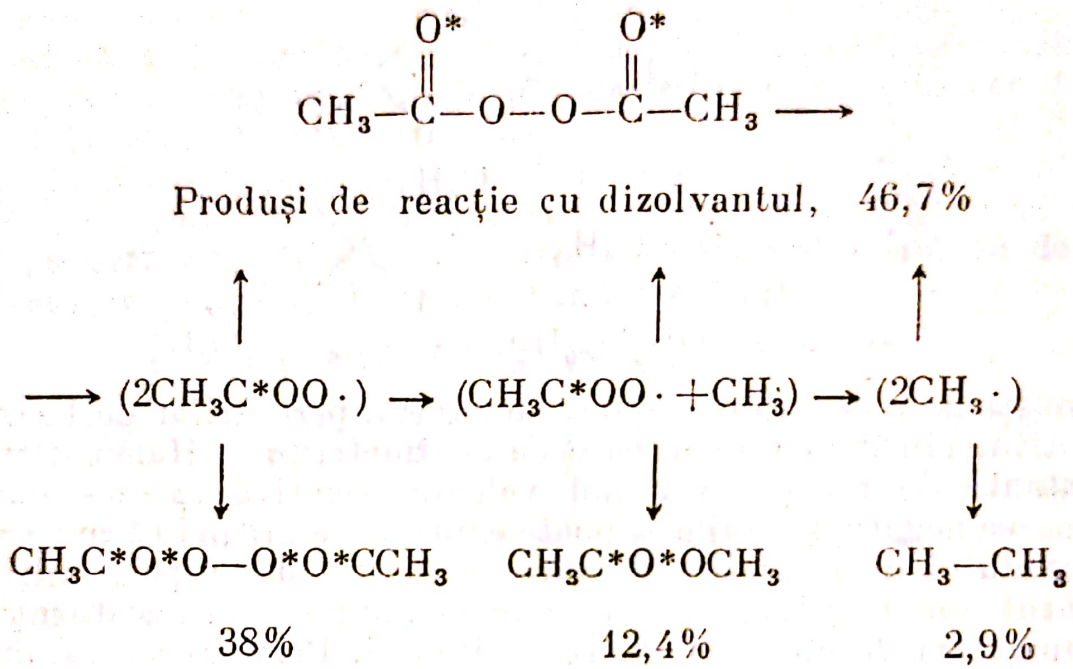
Constantele de viteză ale descompunerii peroxizilor de benzoil substituiţi în nucleu se corelează cu parametrii σ — Hammett[55,56], constanta de reacţie ρ avînd valoare negativă ($\rho = -0{,}38$). Valoarea negativă a lui ρ se poate explica[55] admiţînd că molecula peroxidului de benzoil este constituită din doi dipoli uniţi la capătul lor negativ, *17*, în care introducerea substituenţilor respingători de electroni măreşte dipolul. Prin aceasta, stabilitatea peroxidului scade şi deci viteza de descompunere creşte.

$$ArCOO-OOCAr.$$
$$\oplus| \longrightarrow \quad \longleftarrow |\oplus$$
17

Descompunerea peroxidului de acetil duce la formarea de acetat de metil şi etan, alături de produşi de reacţie cu dizolvantul. Se consideră[57,58] că cei doi produşi provin dintr-o reacţie

[53] G. B. GILL şi G. H. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1965*, 995, 7127.
[54] G. B. GILL şi G. H. WILLIAMS, în „J. Chem. Soc.", *1966B*, 880.
[55] C. G. SWAIN, W. H. STOCKMAYER, J. T. CLARKE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *72*, 5426 (1950).
[56] A. T. BLOMQUIST şi A. J. BUSELLI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 3883 (1951).
[57] L. HERK, M. FELD şi M. SZWARC, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2998 (1961).
[58] W. BRAUN, L. RAJBENBACH şi F. R. EIRICH, în „J. Phys. Chem.", *66*, 1591 (1962).

de combinare în cușca de dizolvant. Taylor și Martin[59] au putut demonstra, prin marcarea izotopică a oxigenului carbonilic din peroxidul de acetil, că în cușca de dizolvant are loc și o recombinare a radicalilor acetoxi, înainte de decarboxilarea acestora. În izooctan[59] produșii de cușcă reprezintă cca. 53% din produșii de descompunere.



Mecanismul propus de Taylor și Martin pentru descompunerea peroxidului de acetil a fost recent confirmat prin aplicarea metodei CIDNP[59a] (v. pag. 565). Folosind această metodă, Ward și colaboratorii[59a] nu au reușit să identifice radicali aciloxi superiori, descompunerea acestora în bioxid de carbon și un radical alchil fiind mult prea rapidă. Această comportare este diferită de comportarea radicalilor aroiloxi. Descompunerea peroxidului de propionilbenzoil[33] este edificatoare în acest sens. Dacă descompunerea termică se face în prezență de iod, produșii de reacție sînt benzoat de etil, etilbenzen și iodură de etil:

$$C_6H_5COO—OOCC_2H_5 + I_2 \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5C_2H_5 + C_2H_5I$$

[59] J. W. TAYLOR și J. C. MARTIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3650 (1966).

[59a] R. A. COOPER, R. G. LAWLER și H. R. WARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 545 (1972).

Măsurarea spectrelor RMN în momentul declanșării reacției arată următoarele (Fig. X.3):

Grupa metilenică din benzoatul de etil prezintă emisie la $\delta = 4{,}5$ ppm iar metilul absorbție exaltată la $\delta = 1{,}5$ ppm.

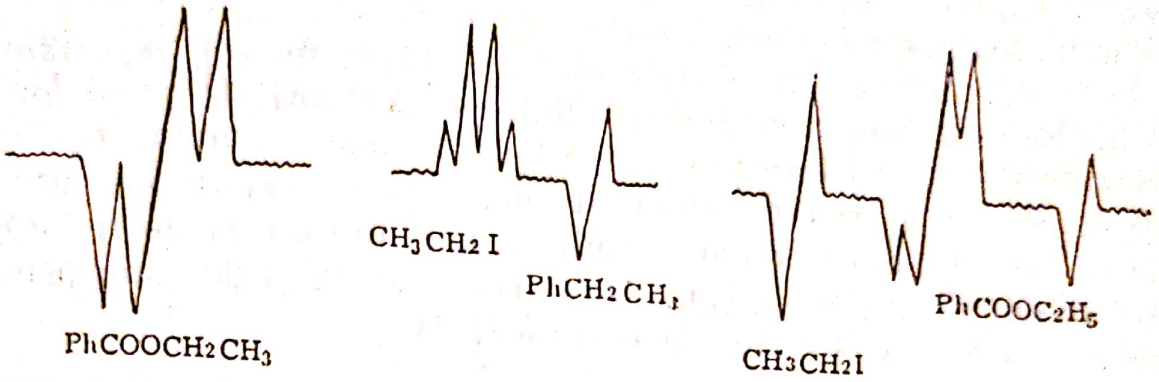


FIG. X.3

Spectre de polarizare nucleară dinamică indusă chimic obținute în descompunerea fotochimică a peroxidului $C_6H_5COO\ OOCC_2H_5$ în prezență de iod.

Grupa metilenică din etilbenzen prezintă emisie și absorbție (*E*, *EA*). Se deduce de aici următorul mecanism:

$$C_6H_5COOOOCC_2H_5 \xrightarrow{\Delta} (C_6H_5COO\cdot C_2H_5COO\cdot) \rightarrow (C_6H_5COO\cdot C_2H_5\cdot)$$

$$C_6H_5C_2H_5 \leftarrow (C_6H_5\cdot C_2H_5\cdot) \qquad C_6H_5COOC_2H_5$$

Alte mecanisme posibile pentru formarea etilbenzenului, de ex.:

$$\text{Peroxid} \longrightarrow (C_6H_5COO\cdot C_2H_5COO\cdot) \xrightarrow{\text{direct}} (C_6H_5\cdot C_2H_5\cdot) \longrightarrow C_6H_5C_2H_5,$$

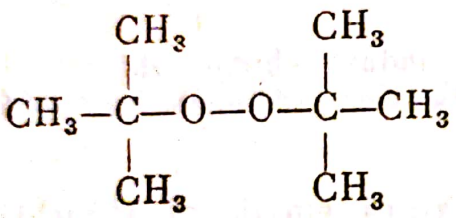
sînt infirmate de natura spectrelor CIDNP. Această metodă, deși nu permite observarea directă a radicalilor liberi, prin precizia ei și volumul informațiilor pe care le furnizează, pare a fi mai valoroasă decît metodele directe de observare (v: pag. 583).

Hidroperoxizii precum și derivații acestora au o largă aplicabilitate în obținerea radicalilor liberi alcoxi. Astfel, radicalul *t*-butoxi poate fi generat din di-*t*-butilperoxid[60] (*18*), per-

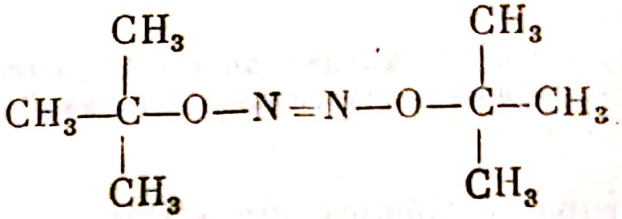
[60] J. H. RALEY, F. F. RUST și W. E. VAUGHAN în „J. Amer. Chem. Soc.", *70*, 1336 (1948).

esteri de *t*-butil[3,61,62], hipoclorit de *t*-butil[62-65] etc. Descompunerea acestor derivați se poate realiza pe cale termică, deși mult mai bine fotochimic. Perioada de înjumătățire a peroxidului *18* în descompunerea termică la 45° este de 10 ani[60], în timp ce descompunerea fotochimică la aceeași temperatură are timpul de înjumătățire de numai 4 ore[62].

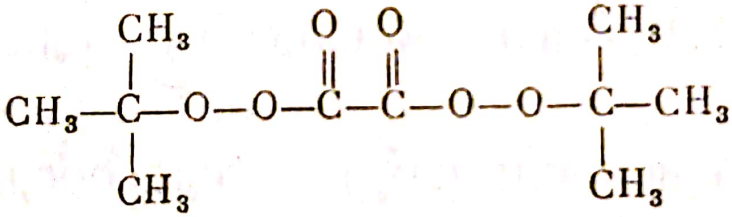
Este demonstrat că efectele de cușcă joacă un rol important și în descompunerea derivaților hidroperoxidului. În cazul formării radicalului *t*-butoxi din di-*t*-butilperoxid, recombinarea în cușcă este mai greu de observat, deoarece se reformează produsul inițial. Recombinarea radicalilor *t*-butoxi poate fi însă ușor observată la descompunerea derivaților *19* și *20*, care prin recombinare în cușcă duc la compusul *18*.



18



19



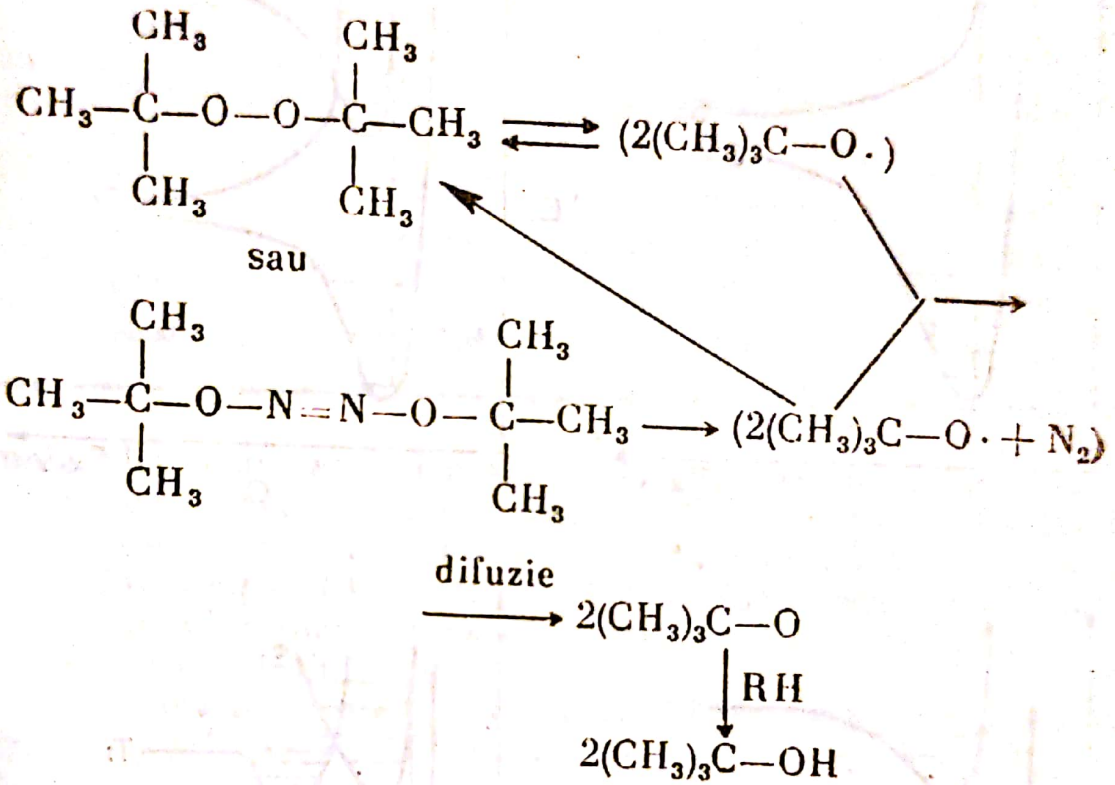
20

Vitezele de descompunere ale celor trei derivați menționați variază cu viscozitatea dizolvantului folosit[62]. Viscozitatea mediului influențează vitezele de difuzie, creșterea viscozității,

[61] H. KIEFER și T. G. TRAYLOR, în „Tetrahedron Letters", *1966*, 6163.
[62] H. KIEFER și T. G. TRAYLOR, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 6667 (1967).
[63] C. WALLING și B. B. JACKNOW în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 6108, 6113 (1960).
[64] D. J. CARLSSON și K. U. INGOLD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 4885 (1967).
[65] C. WALLING și V. P. KURKOV, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 4895 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

mărind ponderea produsului de combinare în cuşcă. Pe de altă parte, o viscozitate mare va diminua procesele de reîntoarcere în cuşcă a radicalilor difuzaţi, micşorînd astfel proporţia produşilor de combinare. Prin faptul că reactivităţile relative între cei trei derivaţi *18*, *19*, *20* se păstrează într-o gamă largă de dizolvanţi cu viscozităţi diferite rezultă că radicalii liberi o dată difuzaţi nu se mai reîntorc în cuşcă, ci reacţionează cu mediul.



2.2. DESCOMPUNERI FOTOCHIMICE

Pentru ca o moleculă să poată fi descompusă fotochimic, ea trebuie să absoarbă energie radiantă. Prin absorbţie de energie radiantă molecula trece dintr-o stare energetică inferioară (E_1) în una superioară (E_2), energia absorbită, ΔE, fiind dată de relaţia:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu.$$

Compararea valorilor din tabelele X.1 şi X.2 arată că radiaţiile luminoase cuprinse între 6500 Å (vizibil) şi 2500 Å (ultraviolet) au energii suficient de mari pentru a rupe cele mai multe legă-

Scanned with OKEN Scanner

turi chimice. Totuși, absorbția unei cuante de lumină nu poate provoca decît în anumite cazuri disocierea unei legături chimice.

S-a arătat mai înainte că absorbția radiațiilor cu aceste lungimi de undă duce la o rearanjare a configurației electronice inițiale (cap. I, secțiunea 2.7). Tranzițiile electronice care pot provoca disocierea moleculei sînt arătate în fig. X.4. Disocierea

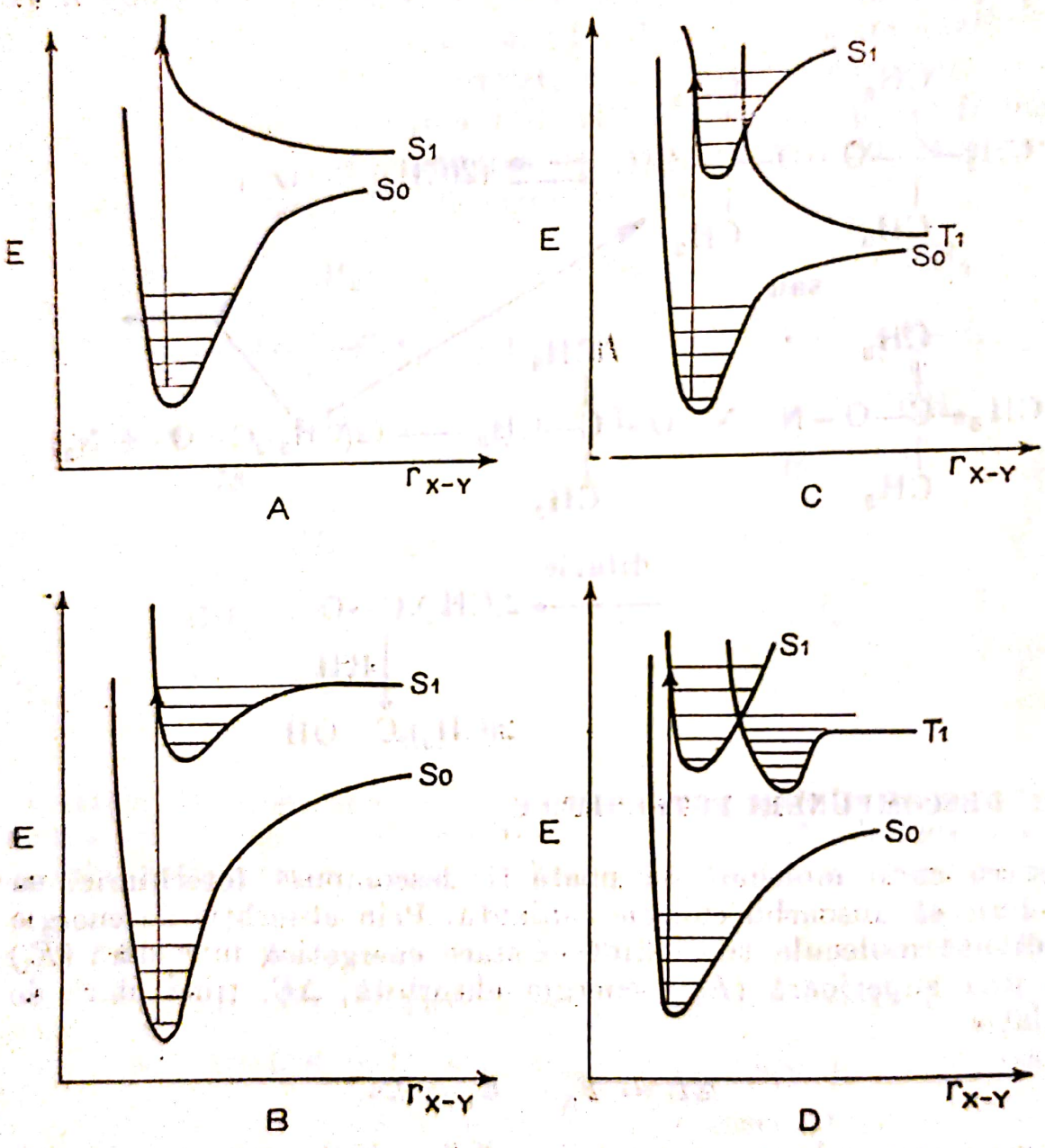


FIG. X.4
Tranziții electronice care duc la disocierea unei molecule diatomice X—Y.

TABELUL X. 2.

Energiile radiațiilor cu lungimi de undă cuprinse între 2000 și 8000 Å

(Å)	Numărul de undă cm^{-1}	ΔE	
		kcal/mol	eV
2000	50.000	143,0	6,20
2500	40.000	114,4	4,96
3000	33.333	95,3	4,13
3500	28,571	81,7	3,54
4000	25.000	71,5	3,10
4500	22.222	63,5	2,76
5000	20.000	57,2	2,48
6000	16.666	47,7	2,07
8000	12.500	35,7	1,55

moleculei poate avea loc atît din stări excitate singlet (A,B), cît și din stări excitate triplet (C,D). Aceasta se va produce fie în cazul în care în starea excitată cele două nuclee se resping tot timpul (A,C), fie dacă tranziția electronică a dus la un nivel vibratoriu superior, corespunzător nivelului la care disociază molecula excitată (B,D).

Excitarea moleculelor cu energie radiantă se poate realiza și indirect, prin transferul de energie radiantă de la un donor (D) la un acceptor (A). Energia radiantă absorbită este cedată acceptorului, transferul de energie putînd fi singlet-singlet (25) sau singlet-triplet (26)

$$D_{S_1'} + A_{S_0} = D_{S_0'} + A_{S_1} \qquad (25)$$

$$D_{T_1'} + A_{S_0} = D_{S_0'} + A_{T_1} \qquad (26)$$

În aceste procese spinul total se conservă, ceea ce face ca ambele tranziții să fie permise. Pentru ca transferul de energie radiantă să aibă loc este necesar ca nivelul energetic al stării excitate (E_S sau E_T) al donorului să fie superior nivelului de excitație al acceptorului. Transferul de energie radiantă stă la baza reacțiilor fotosensibilizate. Fotosensibilizatorii sînt do-

nori care absorb eficace energie radiantă într-o regiune largă a spectrului, energie pe care o cedează apoi unui substrat, capabil să sufere o reacție fotochimică, dar care nu poate absorbi în această regiune a spectrului.

Deoarece transferul de energie radiantă este un proces bimolecular, acesta implică o difuzie a donorului pînă în vecinătatea acceptorului și deci o viață suficient de lungă a stării excitate a donorului. Întrucît existența medie a stărilor de excitație singlet este mult mai scurtă decît a stărilor triplet corespunzătoare, transferul de energie radiantă are loc cel mai frecvent după ecuația (26) (vezi fig. X.5). Un sensibilizator des folosit este benzofenona[66a], nivelul singlet S' al acesteia fiind decalat cu 74 kcal/mol față de starea fundamentală și cu 5 kcal/mol față de starea triplet corespunzătoare, $T_1 (E_{T_1} = 69$ kcal/mol). Interconversia de spin se produce în consecință cu o viteză extraordinar de mare, astfel că practic fiecare moleculă care a absorbit o cuantă de energie se găsește în starea triplet.

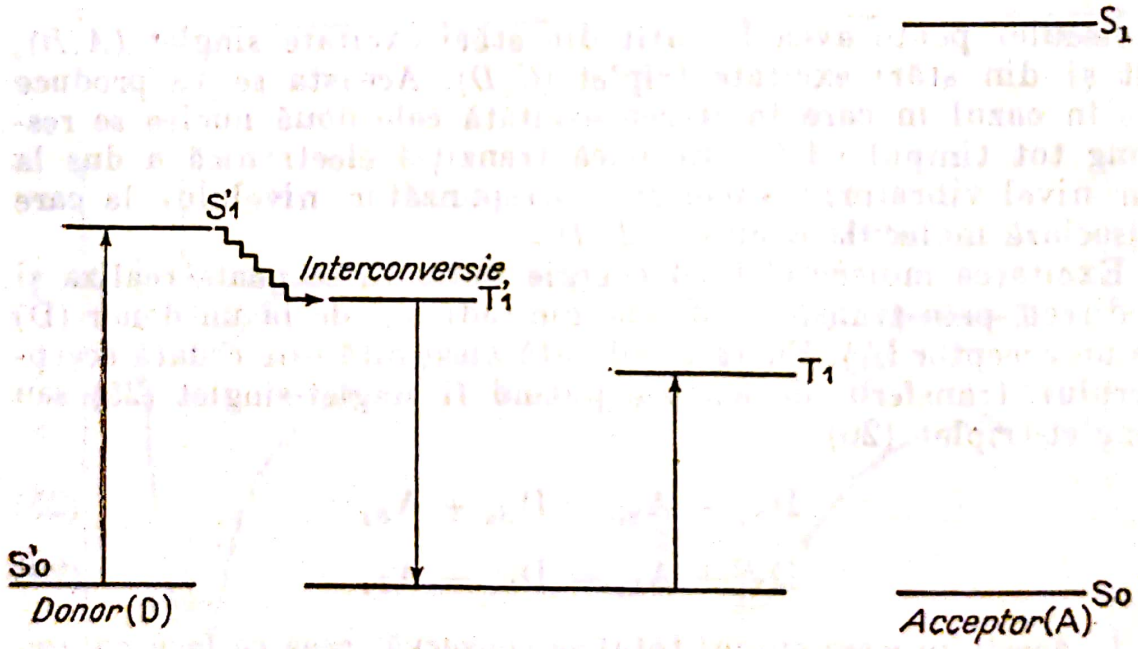


FIG. X.5
Transfer de energie radiantă singlet-triplet.

[66] N. J. TURRO, *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, New York, 1965 a) p. 78; b) p. 224.

Scanned with OKEN Scanner

Se va reține deci că descompunerile prin excitare fotochimică directă pot avea loc atît dintr-o stare de excitație singlet, cît și dintr-o stare de excitație triplet (cel mai frecvent însă din S_1), în timp ce descompunerile fotosensibilizate decurg de obicei din stări de excitație triplet.

După cum disocierea unei molecule R—X în doi radicali liberi monovalenți R și X s-a produs dintr-o stare singlet sau triplet, monoradicalii liberi rezultați vor avea fie spin antiparalel (*21*), fie spin paralel (*22*).

$$(R—X)_{S_1} \longrightarrow (R\uparrow + \downarrow X) \qquad (27)$$

21

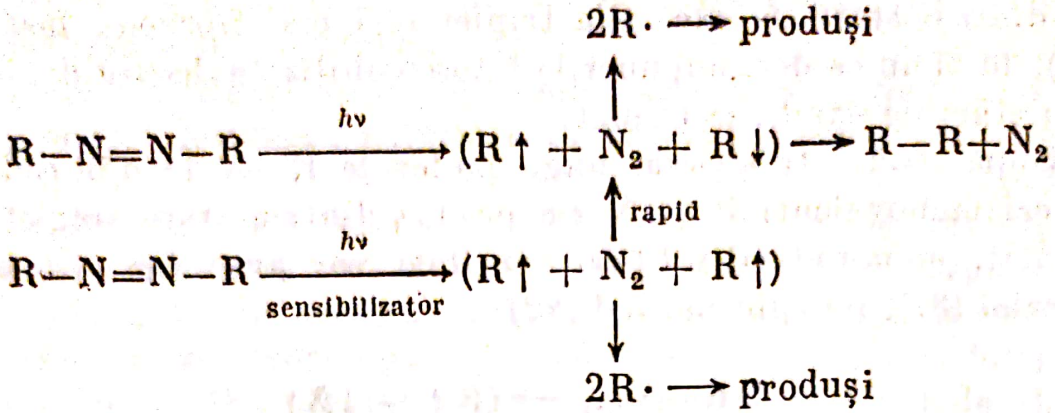
$$(R—X)_{T_1} \longrightarrow (R\uparrow + X\uparrow) \qquad (28)$$

22

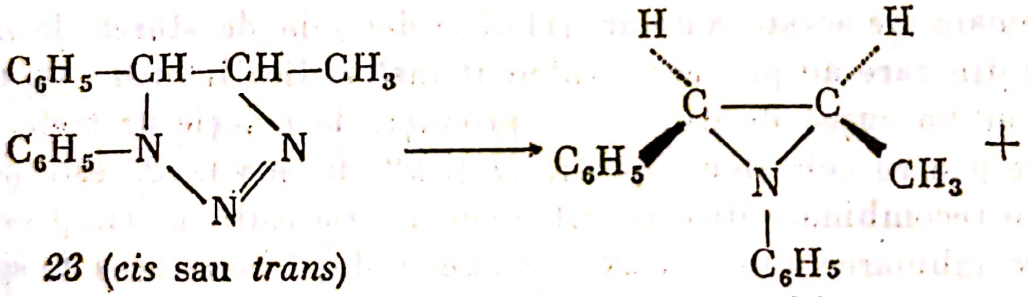
Dacă radicalii rezultați în descompunere ar fi independenți unul față de altul (putîndu-se mișca liber în soluție), reacțiile ulterioare ale acestora nu ar trebui să depindă de starea de excitație din care au provenit. Întrucît însă radicalii liberi iau naștere într-o cușcă de dizolvant, produșii de reacție ar trebui să difere pentru cele două specii, *21* și *22*. În specia *21* este posibilă o recombinare directă între cei doi radicali, în timp ce în *22* recombinarea nu poate avea loc decît după inversarea de spin. Urmează deci ca efectele de cușcă să fie mai importante pentru descompunerile (27) decît pentru cele (28). Această idee a fost urmărită în cazul descompunerii fotochimice a azoderivaților. S-a constatat[67] însă că speciile excitate rezultate în procesul fotochimic direct sau sensibilizat, deși diferite, dau aceiași produși de reacție. Nelson și Bartlett[67] consideră că explicația cea mai probabilă a acestui rezultat este că, în interiorul cuștii

[67] S. F. NELSON și P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 141 (1966).

de dizolvant, interconversia spinului se produce mult mai rapid decît recombinarea radicalilor.

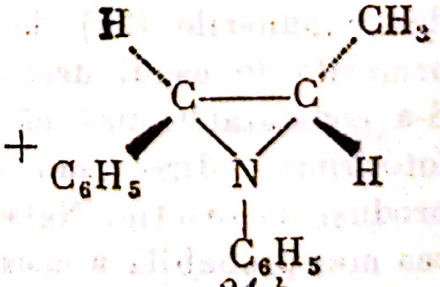


Cu totul alta este situaţia în cazul în care descompunerea poate duce la un diradical liber. Astfel descompunerea fotochimică a triazolinei *23* la aziridinele *24* poate fi realizată atît prin iradiere directă cît şi indirect cu ajutorul fotosensibilizatorilor[68]. Diradicalii formaţi în cele două procese au structuri diferite, ceea ce se recunoaşte prin stereospecificitatea reacţiei. În timp ce descompunerea fotochimică directă este stereospecifică, descompunerea fotosensibilizată este nestereospecifică.



23 (*cis* sau *trans*)

24a



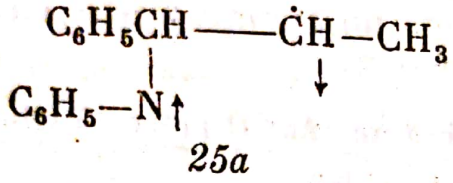
24 b

proces fotochimic direct:
din *cis*: *24a* 80%: *24b* 20%
din *trans*: *24a* 24%; *24b* 76%
proces cu fotosensibilizator:
din *cis* sau *trans*: *24a* 60%; *24b* 40%

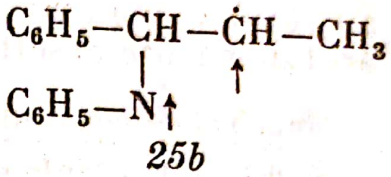
[68] P. SHRINER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4759 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

Acest rezultat este o indicație că în descompunerea nesensibilizată a luat naștere diradicalul *25a* (singlet), în timp ce în descompunerea fotosensibilizată s-a format diradicalul *25b* (triplet). Diradicalul singlet *25a* se poate cicliza înainte de a avea loc rotația liberă în jurul legăturii C—C, ciclizarea fiind prin aceasta stereospecifică. Diradicalul triplet, pentru a se cicliza, trebuie să sufere o inversare de spin care este mai lentă decît ciclizarea. Din această cauză cele două triazoline *cis* și *trans* vor da naștere aceluiași amestec de aziridine *24a* și *24b*.



25a



25b

Descompunerile fotochimice ale derivaților carbonilici sînt în general utilizate pentru generarea radicalilor alchil conform următoarei scheme [21,69]:

$$R{-}CO{-}R \xrightarrow{h\nu} R{-}CO\cdot + R\cdot$$
$$R{-}CO\cdot \longrightarrow R\cdot + CO$$

Se cunosc și cazuri în care descompunerea fotochimică a unui derivat carbonilic[70] nu duce la radicali acil și alchil, de exemplu:

$$CH_3CO\,CH_2Cl \xrightarrow{h\nu} CH_3COCH_2\cdot + Cl\cdot$$

Ca și azoderivații, derivații peroxidici pot fi descompuși și fotochimic. Descompunerea fotochimică a diaciloilperoxizilor în cavitatea unui spectrometru de rezonanță magnetică electronică poate servi la observarea directă a radicalilor formați în descompunere[71]. Singurii radicali liberi care au fost astfel identificați sînt radicalii alchil, radicalii aciloxi, inițial formați, descompunîndu-se mult prea rapid pentru a putea fi observați.

$$(RCOO)_2 \xrightarrow{h\nu} 2R\cdot + 2CO_2.$$

[69] A. S. KALLEND și J. N. PITTS, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 1269 (1969).
[70] A. N. STRACHAN și F. E. BLACET, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5254 (1955).
[71] J. K. KOCHI și P. J. KRUSIC, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 3940 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii fotochimice

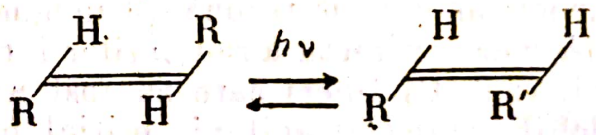
Se numesc reacţii fotochimice reacţiile în care activarea moleculelor care iau parte la reacţie se realizează prin absorbţie de cuante de energie radiantă. Spre deosebire de reacţiile chimice obişnuite (procese termice), în care reactanţii se găsesc în starea fundamentală, într-o reacţie fotochimică cel puţin unul din reactanţi se găseşte într-o stare electronică excitată.

Se numeşte *randament fotochimic* şi se notează cu Φ raportul dintre numărul de molecule care suferă un anumit proces chimic şi numărul de cuante absorbite de sistem.

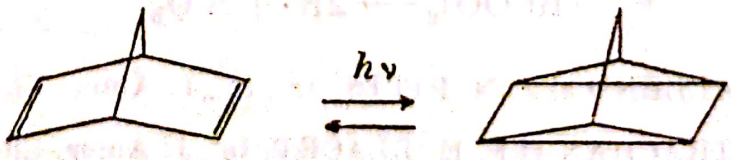
$$\Phi = \frac{\text{numărul de molecule care suferă un anumit proces chimic}}{\text{numărul de cuante absorbite de sistem}}$$

Randamentul cuantic este o mărime importantă în studiul mecanismelor reacţiilor fotochimice. Dacă fiecare foton absorbit produce procesul chimic respectiv, valoarea lui Φ este egală cu unitatea. Pentru cele mai multe procese fotochimice valoarea lui Φ este subunitară. În cazul reacţiilor fotochimice înlănţuite, valoarea lui Φ este însă supraunitară. Randamentul fotochimic nu trebuie confundat cu randamentul chimic obişnuit. Se cunosc numeroase procese fotochimice care decurg cu randamente globale mari, dar au în schimb randamente fotochimice mici.

Reacţiile fotochimice pot fi atît unimoleculare cît şi bimoleculare[66b,72]. Ca exemplu de reacţii unimoleculare pot fi menţionate: izomerizarea fotochimică *cis-trans* a alchenelor,



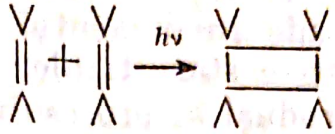
reacţiile de izomerizare de valenţă (vezi şi cap. XI).



[72] P. A. LEERMAKERS şi G. F. VESLEY, în „J. Chem. Educ.", 41, 535 (1964); J. S. SWENTON, în „J. Chem. Educ.", *46*, 7 (1969).

precum şi reacţiile de fragmentare (descompunere) discutate mai înainte.

Reacţii fotochimice bimoleculare sînt frecvent întîlnite în clasa reacţiilor de cicloadiţii:



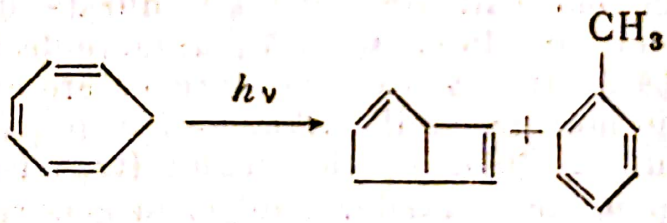
În studiul oricărui proces fotochimic problema principală este identificarea stărilor excitate din care are loc reacţia. Reacţii din stări excitate superioare (S_2, S_3 ..... T_2, T_3 etc.) sînt destul de rare, aceste stări avînd o existenţă foarte scurtă (10^{-10} —10^{-12} s.). Majoritatea reacţiilor fotochimice se produc din primele stări de excitaţie (S_1, T_1), deşi nu toate moleculele aflate în aceste stări pot suferi reacţii chimice. O parte din moleculele excitate revin la starea fundamentală prin emitere de energie radiantă sau prin ciocniri cu alte molecule (decădere termică), în cazul că acestea se produc mai rapid decît procesul chimic respectiv. Astfel tranziţia electronică $S_1 \longrightarrow S_0$, numită şi *fluorescenţă*, are o viteză de 10^9—10^6 s^{-1} în cazul celor mai multe molecule organice[66]. Tranziţia electronică $T_1 \longrightarrow S_0$ (numită *fosforecenţă*), avînd loc cu inversare de spin (proces interzis), decurge mai lent 10^3—10^{-1} s^{-1}, durata de existenţă a unei stări triplet fiind în consecinţă mai mare decît a unei stări singlet. Rezultă de aici că reacţiile dintr-o stare excitată triplet ar trebui să fie mai probabile. Cum însă în procesul absorbţiei directe se populează întîi stările singlet (tranziţii $S_0 \longrightarrow S_1$ permise), iar popularea stărilor triplet, în general, nu poate fi realizată direct (tranziţii $S_0 \longrightarrow T_1$ interzise) nu se poate spune *a priori* care este starea de excitaţie cea mai probabilă din care are loc reacţia fotochimică. În reacţiile în care popularea stărilor triplet se poate realiza cu uşurinţă, cum sînt reacţiile fotosensibilizate, reacţiile decurg sigur din aceste stări. Utilizarea fotosensibilizatorilor este astfel un criteriu de desemnare a stării excitate, din care are loc formarea unui anumit produs fotochimic.

Întrucît reacţiile care decurg din cele două stări sînt, în general, diferite, dacă o reacţie fotosensibilizată duce la alţi produşi decît cei observaţi în iradierea directă, aceasta constituie o indicaţie că în iradierea directă sînt implicate stări singlet şi

nu triplet. Stările triplet pot fi „stinse" (*quenched*) înainte ca reacţia chimică să fi avut loc, cu ajutorul unor molecule (*triplet quenchers*) capabile să se combine rapid cu acestea. Asemenea molecule sînt substanţe care în starea fundamentală sînt triplet (T_0). Cel mai simplu exemplu este molecula de oxigen. Dacă prezenţa oxigenului scade randamentul cuantic, reacţia fotochimică a avut loc dintr-o stare triplet.

De multe ori, unii produşi ai procesului fotochimic pot fi în realitate produşii unui proces termic. Molecula excitată, în cursul ciocnirii cu molecule neexcitate, poate reveni la starea fundamentală printr-o aşa-numită *decădere termică*. Dacă decăderea termică are loc într-un nivel vibratoriu superior al stării fundamentale, S_0, poate rezulta o aşa-numită *moleculă fierbinte*, care să sufere apoi un proces termic. Decelarea reacţiilor din nivelurile vibratorii superioare ale stării fundamentale se face de obicei prin urmărirea randamentului cuantic în funcţie de presiunea de lucru. Creşterea presiunii va duce la creşterea numărului de ciocniri între molecule şi prin aceasta va accelera decăderea termică.

Un exemplu îl constituie iradierea cicloheptatrienei[73], în care produşii de reacţie sînt biciclo [3.2.0] heptadiena şi toluenul:



Formarea celor doi produşi nu este inhibată de prezenţa oxigenului (deci se exclud stările triplet). Creşterea presiunii de lucru nu modifică formarea produsului biciclic dar măreşte randamentul cuantic al formării toluenului. Concluzia este că derivatul biciclic se formează dintr-o stare excitată S_1, în timp ce toluenul rezultă dintr-o moleculă fierbinte. Această concluzie este confirmată şi de faptul că cicloheptatriena, la întuneric şi încălzire, poate forma toluen[74].

[73] E. SRINIVASAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3432 (1962).
[74] W. G. WOODS, în „J. Org. Chem.", *23*, 110 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

3. TRANSFORMĂRI RADICALICE

Descompunerea unui radical liber superior într-un radical liber inferior şi o moleculă mai simplă este destul de frecventă, de exemplu:

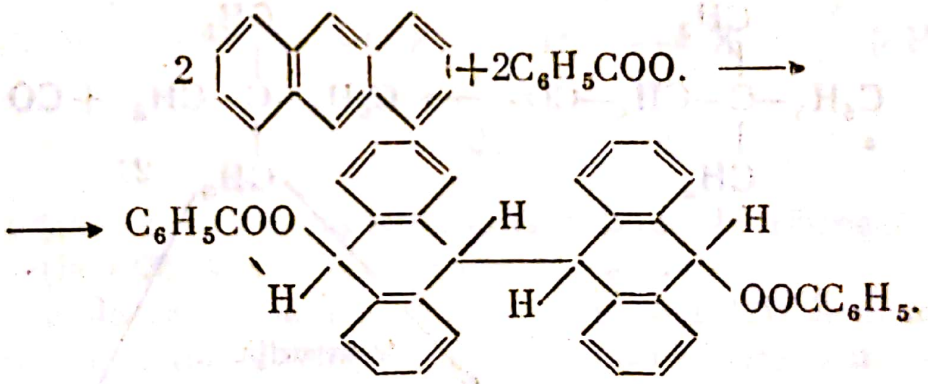
$$CH_3—CH_2—CH_2\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CH_2=CH_2 \qquad (4)$$

$$Ar—COO\cdot \longrightarrow Ar\cdot + CO_2 \qquad (29)$$

$$R—CO\cdot \longrightarrow R\cdot + CO \qquad (30)$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—O\cdot \longrightarrow CH_3—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + CH_3\cdot \qquad (31)$$

Datorită intervenţiei acestor reacţii, tabloul unui proces homolitic se complică, uneori, foarte mult. Reacţiile de descompunere radicalică vor avea o pondere cu atît mai mare, cu cît substratul care reacţionează cu radicalii liberi este mai puţin reactiv. De exemplu la descompunerea peroxidului de benzoil în benzen se obţin produşi de captare a radicalilor fenil, în timp ce în antracen se obţin produşi de captare a radicalului benzoxi[75]:



Reactivitatea benzenului faţă de radicalii liberi este deci mai mică decît a antracenului, în acord cu energia de conjugare mai mare a benzenului.

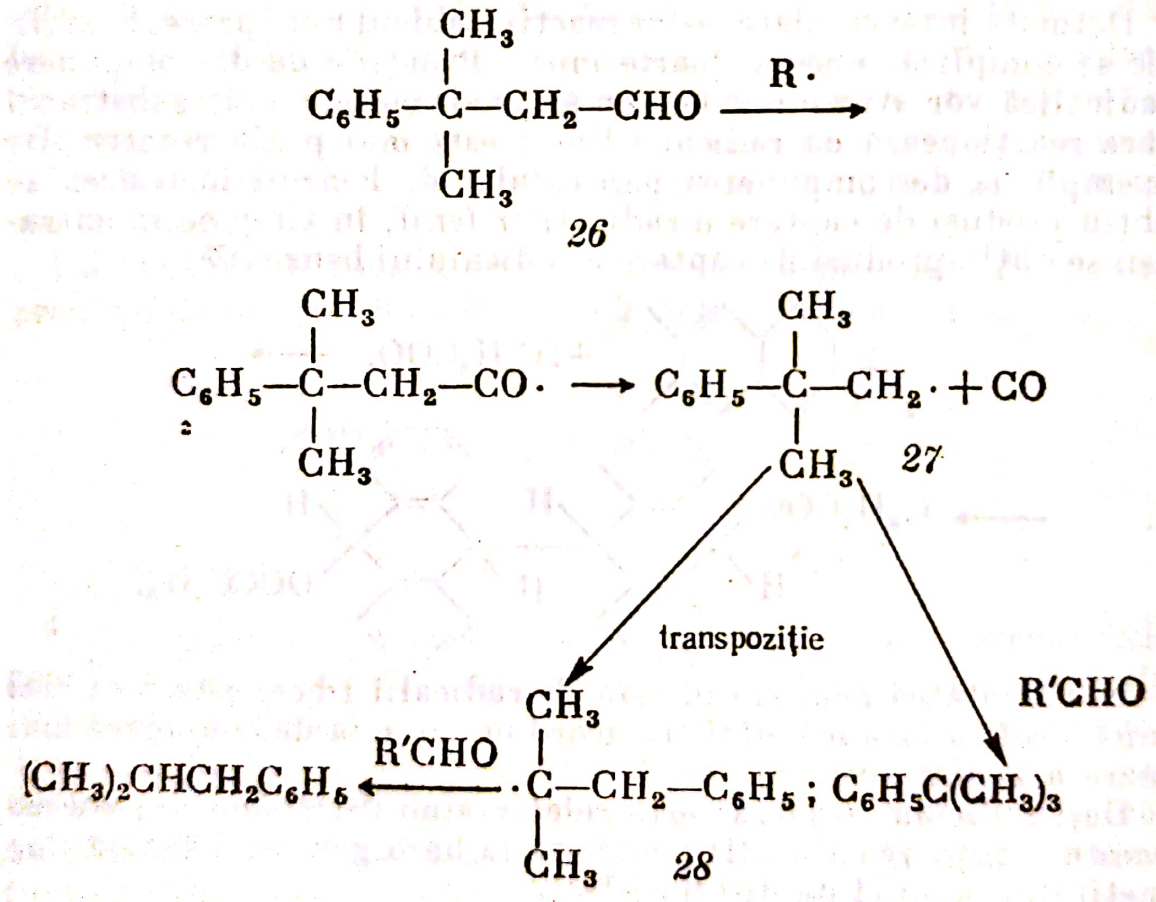
Deşi radicalul *t*-butoxi este relativ stabil[60-65], descompunerea acestuia după reacţia (31) poate sta la baza generării radicalilor metil din peroxid de di-*t*-butil[76,77].

[75] M. MINGIN şi K. H. PAUSACKER, în „Austral. J. Chem.", *18*, 821, 831 (1965).
[76] D.H.SHAW şi H.O.PRITCHARD, în „J.Phys. Chem.", *70*, 1230 (1966).
[77] D.H.SHAW şi H.O.PRITCHARD, în „Can. J.Chem.", *45*, 2749 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Descompunerea radicalilor acil, formaţi în cursul fotolizei cetonelor[22,69] conform ecuaţiei (30), dă socoteală de majoritatea produşilor formaţi în fotoliză. Reacţia (30) intervine în procesul de decarbonilare a aldehidelor (vezi un exemplu mai jos).

Cu toate că, în raport cu ionii de carbeniu, radicalii liberi au o tendinţă mai mică spre transpoziţie, transpoziţiile radicalice nu sînt de loc rare[78]. Transpoziţiile radicalice într-un proces homolitic depind de viteza cu care se produc celelalte tipuri de reacţii radicalice, concurente. Astfel, radicalul neofil, *27* generat din β-fenilizovaleraldehidă, *26*, la concentraţii mari se transpune în parte în radicalul *28*, care duce la formarea izobutilbenzenului alături de *t*-butilbenzen[79] (produsul normal de reacţie).



[78] C. WALLING, în „*Molecular Rearrangements*“, vol. 1. P. de Mayo edit. Interscience Publishers, New York, 1964, p. 407.

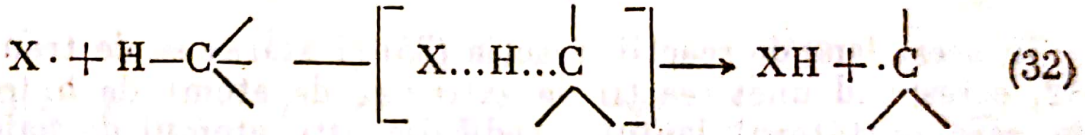
[79] S. WINSTEIN, F. H. SEUBOLD Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.“, *69*, 2916 (1947).

Scăderea concentrației aldehidei *26* duce la creșterea ponderii produsului de transpoziție[80], ca rezultat al scăderii vitezelor reacțiilor bimoleculare (cu R'CHO) și favorizării reacției unimoleculare, de transpoziție.

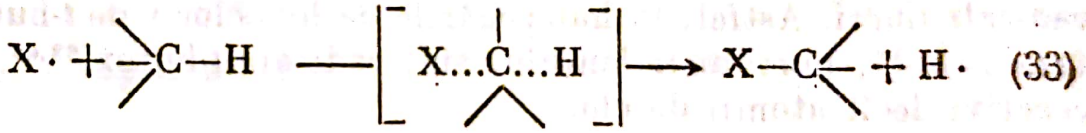
4. REACȚIILE RADICALILOR LIBERI

4.1. REACȚII DE DEPLASARE

O reacție de deplasare cu un atom sau radical liber X· la o legătură $\rangle$C-H dintr-un alcan ar putea decurge în principiu în două moduri:



29 *30* (32)



31 (33)

Reacția (32) este o substituție la atomul de hidrogen, în timp ce reacția (33) este o substituție la carbon.

Starea de tranziție *29*, fiind preferată stării de tranziție *31*, reacțiile atomilor și radicalilor liberi cu alcanii sînt reacții de extragere de atomi de hidrogen[81] (32). Stabilitatea mai mare a stării de tranziție *29* în comparație cu *31* se datorește compensării mai bune a energiei de rupere a legăturii C—H (în general $E_{XH} > E_{XC}$), accesibilității sterice mai mare în atacul la hidrogen decît la carbon, stabilității mai mare a radicalilor liberi *30* în raport cu atomul de hidrogen etc.

[80] F. H. SEUBOLD Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 2532 (1953).
[81] R. S. DAVIDSON în „Quart. Rev.", *21*, 249 (1967); J. M. TEDDER, în „Quart. Rev.", *14*, 336 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc numeroase reacţii de deplasare care decurg conform ecuaţiei generale (32). Un exemplu este reacţia de halogenare[15,16], reacţie care se poate efectua în cele mai diferite condiţii. Ca agenţi de halogenare pot servi halogenul molecular, clorura de sulfuril[82], hipocloriţii de alchil de tipul *t*-butilhipocloritului[63,65], N-halogenimidele de tipul N-bromsuccinimidei[83] etc. Iniţierea se poate efectua termic sau fotochimic.

Halogenarea directă implică formarea atomilor de halogen, care iniţiază apoi lanţul de reacţie[16]:

$$X_2 \xrightarrow{h\nu} 2X\cdot \qquad (34)$$

$$X\cdot + H-R \text{——} [X\ldots H\ldots R] \longrightarrow HX + R\cdot \qquad (35)$$

32

$$R\cdot + X_2 \longrightarrow R-X + X\cdot \qquad (36)$$

În acest lanţ de reacţii, reacţia (35) şi starea sa de tranziţie, *32*, corespund unei reacţii de extragere de atomi de hidrogen, în care purtătorul lanţului radicalic este atomul de halogen, X·. În alte tipuri de halogenări purtătorii de lanţ pot fi alţi radicali liberi. Astfel, în halogenările de hipoclorit de *t*-butil în fază lichidă, purtătorii lanţului sînt radicali *t*-butoxi[63,65], mai reactivi decît atomii de clor:

iniţiere: $$t\text{-BuOCl} \longrightarrow t\text{-BuO}\cdot + Cl\cdot \qquad (37)$$

$$t\text{-BuO}\cdot + H-R \text{——} [t\text{-Bu}-O\ldots H\ldots R] \longrightarrow t\text{-BuOH} + R\cdot \qquad (38)$$

$$R\cdot + t\text{-BuOCl} \longrightarrow R-Cl + t\text{-BuO}\cdot. \qquad (39)$$

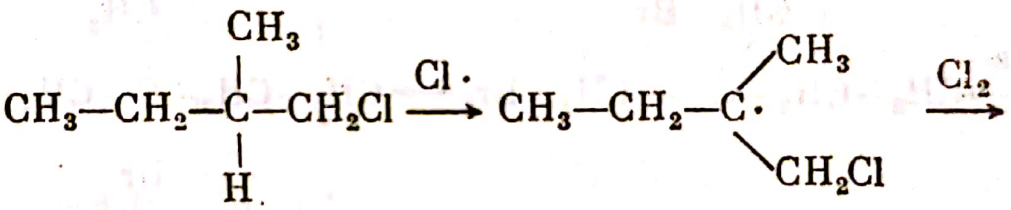
Reacţiile de întrerupere atît în clorurarea directă cît şi în cea indirectă pot fi reacţii de dimerizare ale radicalilor sau atomilor liberi, precum şi reacţii de combinare între diverşi radicali liberi.

Schemele de reacţii de mai sus sînt sprijinite de numeroase date experimentale. Astfel, clorurarea etanului poate fi reali-

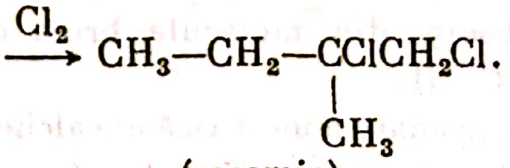
[82] M. S. KHARASCH şi H. C. BROWN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 2142, 3432 (1939).

[83] K. ZIEGLER, A. SPAETA, E. SCHAAF, W. SCHUMANN şi E. WINKELMANN, în „Liebigs Ann. Chem.", *551*, 80 (1942).

zată termic prin folosirea substanţelor capabile să se descompună în radicali liberi, cum ar fi tetraetilplumbul[84]. Fiind cunoscut faptul că tetraetilplumbul se descompune în radicali etil, rezultă că aceşti radicali joacă un rol important în clorurare. Halogenările cu hipoclorit de *t*-butil se pot realiza fotochimic[64] sau cu ajutorul iniţiatorilor de tipul azo-bis-izobutironitrilului[65], radicalii formaţi iniţiind apoi procesul de halogenare, conform reacţiilor (37)—(39). Aceste scheme au putut fi verificate cinetic[64,65]. În fine, stereochimia reacţiilor pledează pentru apariţia unor specii simetrice care nu pot fi decît radicalii liberi. Astfel Brown, Kharasch şi Chao[85] au constatat că la clorurarea homolitică a 1-clor-2-metilbutanului optic activ, activitatea optică se pierde, 1,2-diclor-2-metilbutanul rezultat fiind racemic. Aceasta dovedeşte că intermediarul în reacţie este radicalul plan, *33*:



optic activ *33*



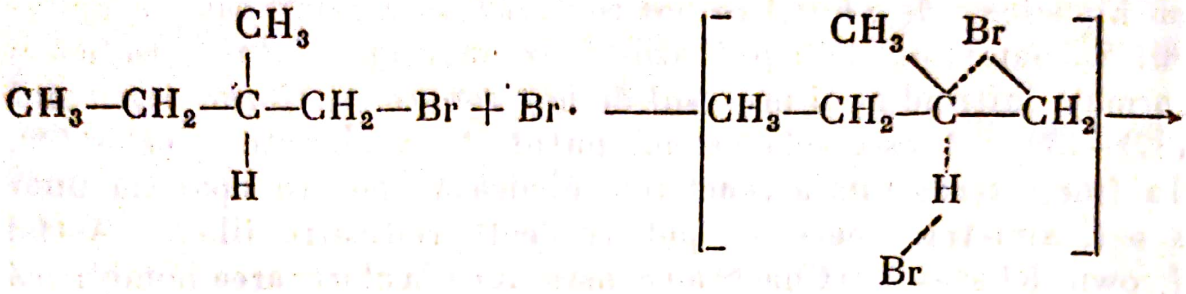
(racemic)

Este interesant faptul că reacţiile de bromurare pot decurge uneori stereospecific. Astfel Skell şi col.[86] au observat că fotobromurarea 1-brom-2-metilbutanului optic activ ($\alpha^{27}_{obs} = 2{,}86°$)

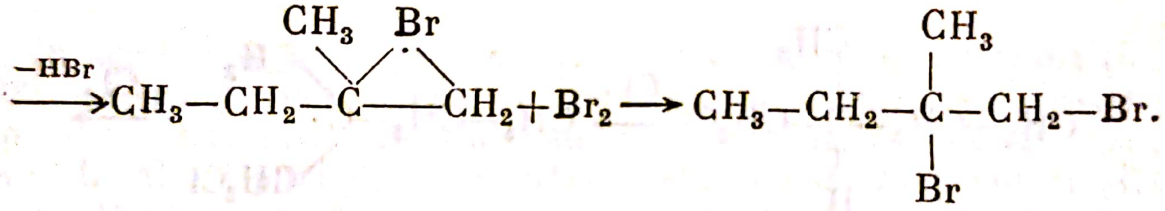
[84] W. E. VAUGHAN şi F. F. RUST, în „J. Org. Chem.", *5*, 449 (1940).
[85] H. C. BROWN, M. S. KHARASCH şi T. H. CHAO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62*, 3435 (1940).
[86] P. S. SKELL, D. L. TULEEN şi P. D. READIO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 2849 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

la temperaturi între 0 și 72° produce 1,2-dibrom-2-metilbutan optic activ ($\alpha_{obs}^{27} = -2{,}33°$). Acest fapt ar indica[86] formarea unui intermediar ciclic *35*, similar ionului de bromoniu:



34



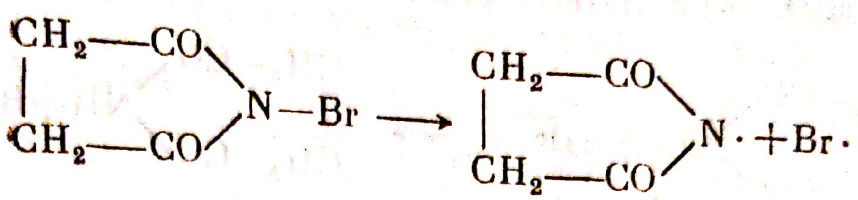
35

În starea de tranziție a extragerii atomului de hidrogen (*34*), atomul de brom vecin, din molecula brom derivatului, asistă ruperea legăturii C—H.

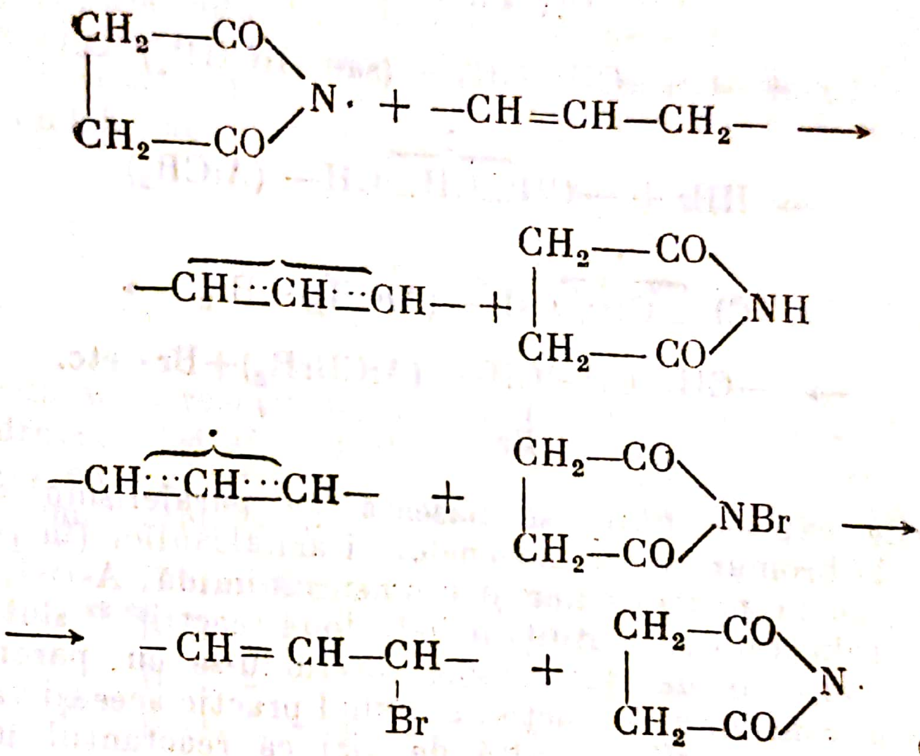
În reacțiile de halogenare homolitică ale alchenelor și arilalcanilor substituția decurge în poziția alilică, respectiv benzilică, fapt care arată de asemenea că reacția (35) este una dintre reacțiile procesului, radicalii alilici și benzilici bucurîndu-se de o stabilitate deosebită. Bromurarea în poziția alilică cu bromsuccinimidă[83] este o reacție cu largi aplicații practice, pentru care s-au propus două mecanisme[87]. După Bloomfield[87a] mecanis-

[87a] G. F. BLOOMFIELD, în „J. Chem. Soc.", *1944*, 114.
[b] J. ADAMS, P. A. GOSSELAIN și P. GOLDFINGER, în „Nature", *171*, 704 (1953).

mul este radicalic înlănţuit, purtătorii de lanţ fiind radicalii de succinimidil *36*:



36



etc

Acest mecanism se bazează pe observaţia că succinimida se recuperează practic cantitativ la sfîrşitul reacţiei. Rezultatele experimentale obţinute în ultima vreme[88-91] indică însă alt

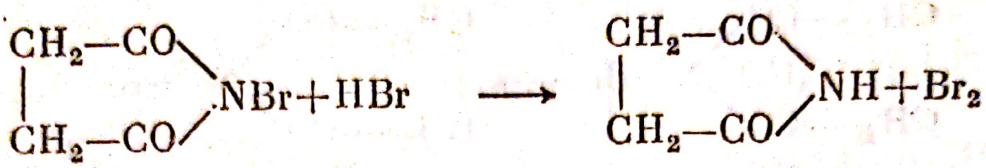
[88] R. E. PEARSON şi J. C. MARTIN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *85*, 354; 3142 (1963); G. A. RUSSELL şi K. M. DESMOND în „J. Amer. Chem. Soc.“, *85*, 3139 (1963).

[89] C. WALLING, A. L. RIEGER şi D. D. TANNER, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *85*, 3129 (1963).

[90] B. P. McGRATH şi J. M. TEDDER, în „Proc. Chem. Soc.“, *1961*, 80, 199.

[91] S. S. FRIEDERICH; E. C. FRIEDERICH, L. J. ANDREWS şi R. M. KEEFER în „J. Org. Chem.“, *34*, 900 (1969).

mecanism, propus de Goldfinger și col.[87b], potrivit căruia purtătorii de lanț sînt atomii de brom:



$$Br_2 \rightleftarrows 2\,Br\cdot$$

$$Br\cdot + -CH=CH-CH_2- \text{ (sau } ArCHR_2) \rightarrow$$

$$\rightarrow HBr + -CH\overset{\cdot}{\frown}CH\overset{\cdot}{\frown}CH- \text{ } (Ar\dot{C}R_2)$$

$$-CH\overset{\cdot}{\frown}CH\overset{\cdot}{\frown}CH- \text{ } (Ar\dot{C}R_2) + Br_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow -CH=CH-\underset{Br}{CH}- \text{ } (ArCBrR_2) + Br\cdot \text{ etc.}$$

Dovezile experimentale se bazează pe paralelismul dintre reacțiile de bromurare ale alchenelor și arilalcanilor (în poziția benzilică) cu brom molecular și bromsuccinimidă. Astfel, reactivitățile toluenilor substituiți în cele două reacții[88,89] sînt practic egale, vitezele de substituție corelîndu-se cu parametrii σ^+—Brown, constanta de reacție, ρ, avînd practic aceeași valoare pentru ambele reacții. Rezultă de aici că reactantul în cele două reacții este același, adică atomul de brom. La aceeași concluzie s-a ajuns și din măsurarea vitezelor de bromurare a trifenilmetanului și toluenului cu brom molecular și bromsuccinimidă[91], raportul vitezelor celor doi derivați fiind practic constant în ambele reacții (106 respectiv 102).

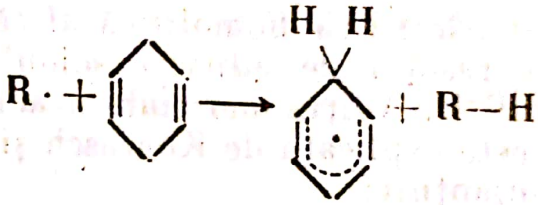
Rolul bromsuccinimidei se reduce deci[89] la asigurarea unei concentrații mici de brom pe parcursul reacției. Această supoziție este confirmată și de faptul că în reacția bromului cu ciclohexenă, în condiții homolitice, reacție care în mod normal duce la dibromciclohexan, dacă se menține o concentrație mică de brom, produsul principal de reacție devine 3-bromciclohexena (substituție alilică).

Starea de tranziție a halogenărilor în poziție alilică și benzilică are un caracter polar[37], fapt indicat de valoarea negativă a lui ρ în corelările vitezelor de reacție cu parametrii σ^+ — Brown.

$$X-C_6H_4CH_2-HBr\cdot \longleftrightarrow X-C_6H_4-\overset{+}{C}H_2H\cdot\bar{B}r \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow X-C_6H_4-CH_2\cdot HBr$$

37

Reacțiile de extragere de atomi de hidrogen joacă un rol important în chimia radicalilor liberi[81]. Ele prezintă și aplicații practice în obținerea radicalilor liberi mai greu de preparat prin metodele directe. Un exemplu îl constituie prepararea radicalului de ciclohexadienil, *38*[92].



Se cunosc și reacții de deplasare la alți atomi decît atomul de hidrogen. Astfel radicalii *t*-butoxi (generați fotochimic)reacționează cu derivații borului, aluminiului[93], fosforului[94,95] etc., după următoarele scheme:

$$R'O\cdot + BR_3 \longrightarrow R'OBR_2 + R\cdot$$
$$R'O\cdot + PR_3 \longrightarrow R'OPR_2 + R\cdot$$
$$R'O\cdot + P(OR)_3 \longrightarrow (R'O)PO(OR)_2 + R\cdot$$
$$R'O\cdot + P(OR)_3 \longrightarrow (RO)_3PO + R'\cdot$$

În cazul derivaților borului și aluminiului reacția pare a fi o deplasare directă bimoleculară simbolizată de Pryor[19], cu SH2 (*substitution*, *homolytic*, *bimolecular*). Derivații fosforului formează probabil[95] intermediari radicali $R'O\dot{P}R_3$, $R'O\dot{P}(OR)_3$. Acești intermediari ar putea explica natura produșilor formați.

[92] D. G. L. JAMES și R. D. SUART, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 5424 (1964).
[93] P. J. KRUSIC și J. K. KOCHI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 3942 (1969).
[94] C. WALLING și M. S. PEARSON, în „Topics Phosphorus Chem.", *3*, 1 (1966).
[95] J. K. KOCHI și P. J. KRUSIC, în „J. Amer. Chem. Soc.", *91*, 3944 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile de adiție radicalică pot fi reprezentate prin ecuațiile generale (40)—(42).

$$X-Y \longrightarrow X\cdot \tag{40}$$

$$>C=C<+X\cdot \longrightarrow X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \tag{41}$$

$$X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot+X-Y \longrightarrow X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y+X\cdot \tag{42}$$

Un prim exemplu de adiție homolitică al cărui mecanism a fost elucidat este reacția de adiție a acidului bromhidric în condiții peroxidice[11-13]. Adiția anormală a acidului bromhidric în aceste condiții este explicată de Kharasch și Mayo[11] printr-un proces radicalic înlănțuit:

$$\text{Peroxid} \longrightarrow R\cdot$$

$$R\cdot+HBr \longrightarrow RH+Br\cdot$$

$$CH_2=CH-CH_3+Br\cdot \longrightarrow Br-CH_2-CH-CH_3$$

$$Br-CH_2-\dot{C}H-CH_3+HBr \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_3+Br\cdot \quad \text{etc.}$$

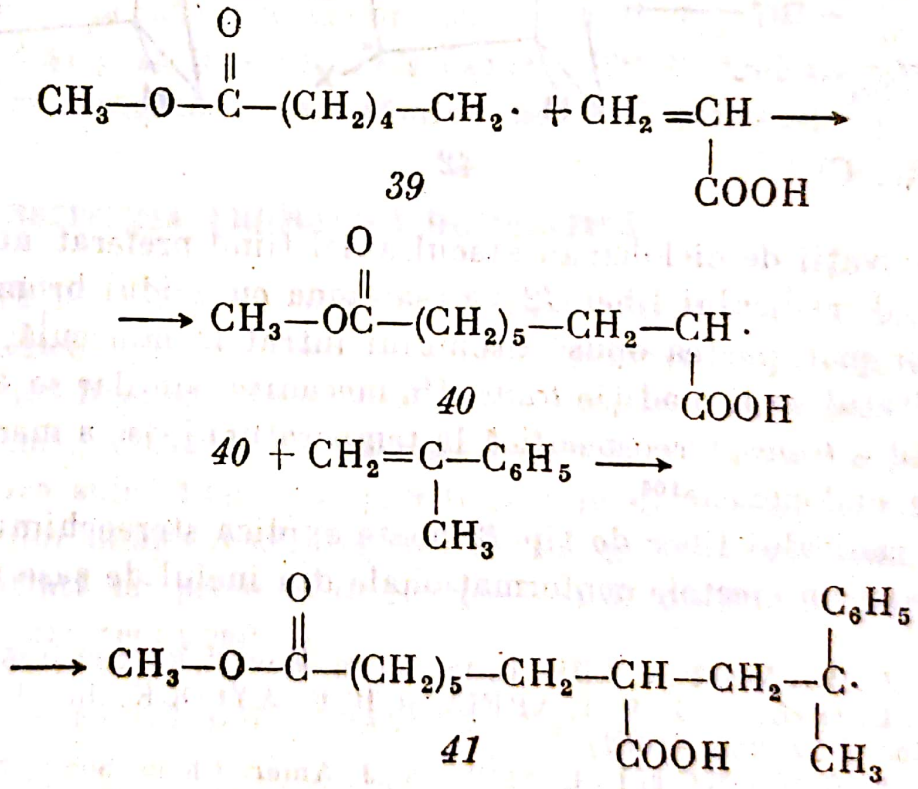
În mod similar se pot aditiona la alchene și alte molecule X—Y capabile să genereze cu ușurință radicali liberi, ca de exemplu halogenii, derivații mercaptanici R-SH, polihalometanii ($CHBr_3$ etc.) În cazul în care acești reactanți se pot adiționa la alchene și printr-un mecanism ionic (halogenii, mercaptanii), produșii reacției homolitice diferă în general de produși reacției ionice. Un exemplu îl constituie adiția clorului la ciclohexenă[96]. În condițiile reacției heterolitice, produșii de reacție sînt diclorciclohexanul în care izomerul *trans* reprezintă peste 99% alături de 3-clorciclohexenă; în condiții homolitice se formează însă și produs de adiție *cis* (cca. 4%) alături de *trans*-diclorciclohexan, 3-clorciclohexenă și 4-clorciclohexenă. Dacă adiția se face în ciclohexan, pe lîngă acești produși rezultă și clorciclohexan. Produși diferiți de reacție se obțin și în adițiile la sisteme bici-

[96] M. L. POUTSMA, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2161 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

clice. În condiții heterolitice, aceste adiții sînt însoțite de transpoziții[97], în timp ce în condiții homolitice adiția are loc fără modificarea scheletului inițial[98].

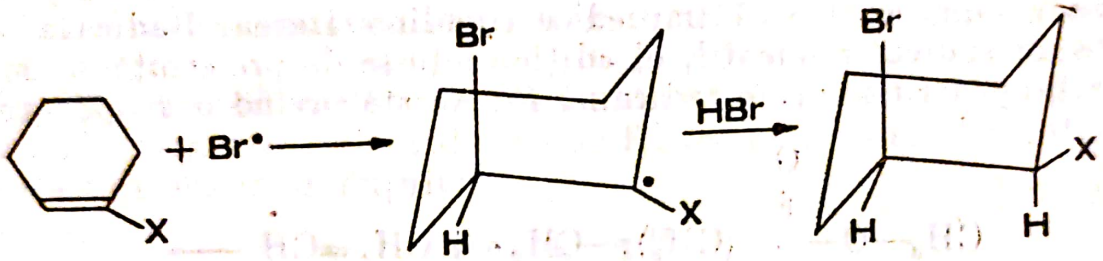
Reactivitatea alchenelor față de radicalii liberi depinde de natura radicalului liber. O serie de radicali liberi, cum ar fi radicalii alchil, denumiți *radicali liberi nucleofili*, se adiționează cu ușurință la alchene substituite cu grupe atrăgătoare de electroni, în timp ce alții (de ex. radicalul trifluormetil) denumiți *radicali liberi electrofili* reacționează mai ușor cu alchenele nucleofile. Diferențierea dintre reactivitatea acestor tipuri de radicali stă la baza procesului de *copolimerizare*. Este interesantă în această direcție reacția de adiție a radicalului liber *39* la un amestec de α-metilstiren și acid acrilic[99] în prezență de săruri cuprice care să împiedice copolimerizarea. Radicalul *39* este un radical nucleofil, el adiționîndu-se de preferință la acid acrilic pentru a forma radicalul *40*. Acesta, avînd o grupă atră-



[97] T. G. TRAYLOR, în „Accounts Chem. Res.", *2*, 152 (1969).
[98] D. I. DAWS și S. J. CRISTOL, în „Advances in Free Radical Chemistry", 1, G. H. Williams edit., Logos Press, 1965, p. 159.
[99] M. MINISCI, M. CECERE, R. GALLI și R. BERNARDI, în „Tetrahedron", *25*, 2667 (1969).

gătoare de electroni, este un radical electrofil și va reacționa mai ușor cu α-metilstirenul pentru a da radicalul *41*. Radicalii *40* și *41* pot fi apoi identificați din produșii obținuți în reacția ulterioară cu sărurile cuprice.

Adițiile homolitice, deși în general decurg mai puțin stereospecific decît reacțiile ionice[100], efectuate la temperaturi joase, pot avea uneori stereospecificitate destul de înaltă. Astfel, 1-bromciclohexena sau 1-clorciclohexena adiționează acid bromhidric fotochimic sau în prezență de peroxizi și formează *cis*-dibromciclohexan sau *cis*-bromclorciclohexan[101-103]:



X=Br, Cl *42*

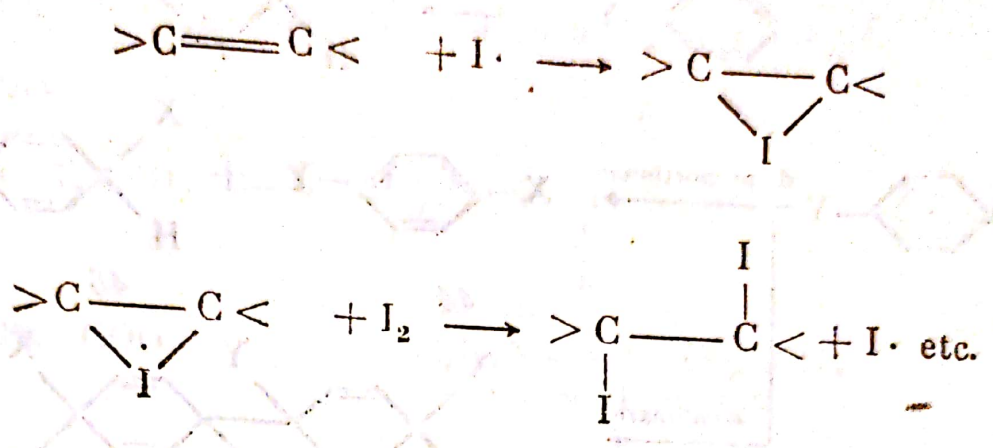
În derivații de ciclohexan atacul axial fiind preferat atacului ecuatorial, radicalul liber *42* va reacționa cu acidul bromhidric mai ușor prin partea opusă bromului intrat în moleculă, astfel că rezultatul va fi o adiție *trans*. Un mecanism similar se admite și în adiția *trans*-stereospecifică la temperaturi joase a mercaptanilor la ciclohexene[104].

Dacă radicalul liber de tip *42* poate explica stereochimia adiției *trans* prin efectele conformaționale din inelul de șase atomi,

[100] B. A. BOLM și P. I. ABELL, în „Chem. Revs.", *62*, 599 (1962).
[101] H. L. GOERING, P. I. ABELL și B. F. AYCOCK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 3588 (1952).
[102] H. L. GOERING și L. L. SIMS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 3465 (1955).
[103] H. L. GOERING și D. W. LARSEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 5937 (1959).
[104] N. A. Le BEL și A. De BOER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 2784 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

adiția homolitică *trans* a iodului la *cis* și *trans*-2-butenă este mai greu de explicat. Skell și Pavlis[105] admit pentru aceste adiții intermediari ciclici de tipul ionilor de haloniu



Intervenția intermediarilor ciclici (cu punte), în reacții homolitice, deși postulată în unele cazuri[86,104-107], trebuie privită ca o ipoteză atrăgătoare care rămîne încă a fi demonstrată.

4.3. SUBSTITUȚIA AROMATICĂ HOMOLITICĂ

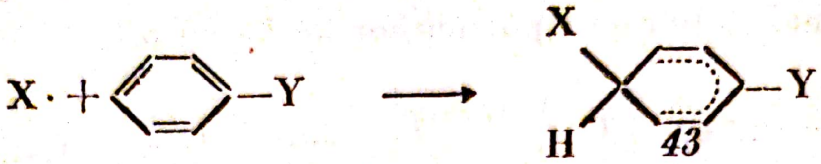
Substituția aromatică homolitică diferă esențial de substituțiile heterolitice atît în ceea ce privește reactivitatea substratului aromatic cît și natura produșilor de reacție. După cum s-a mai menționat, substituția aromatică homolitică este puțin sensibilă la natura substituentului preexistent în moleculă, reactivitatea benzenilor monosubstituiți cu diferite grupe fiind numai puțin diferențiată iar produșii de reacție sînt de obicei amestecuri din cei trei izomeri posibili.

[105] P. S. SKELL și R. R. PAVLIS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 2956 (1964).

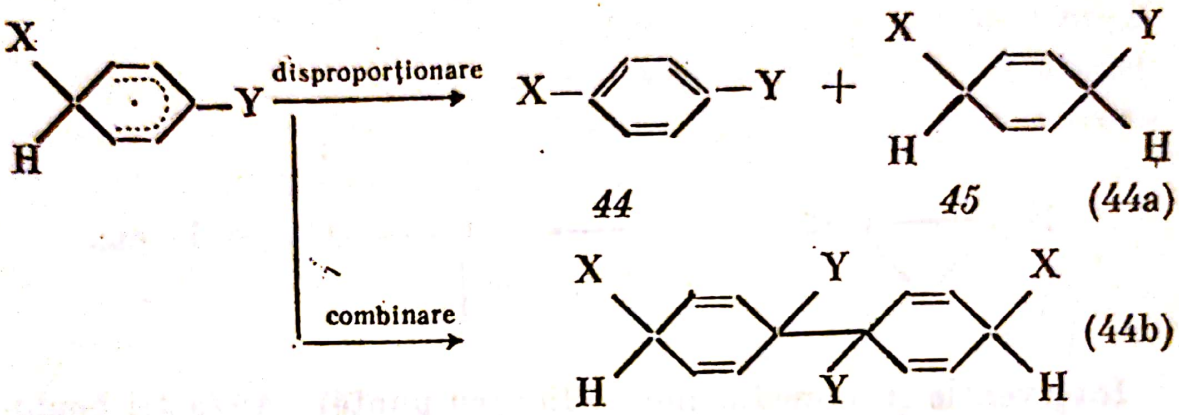
[106] P. D. READIO și P. S. SKELL, în „J. Org. Chem.", *31*, 759 (1966).

[107] P. S. SKELL și P. D. READIO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3334 (1964), J. G. TRAYNHAM și W. H. HINES, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 5208.

Mecanismul unei substituții aromatice homolitice poate fi redat prin următoarea schemă de reacție:



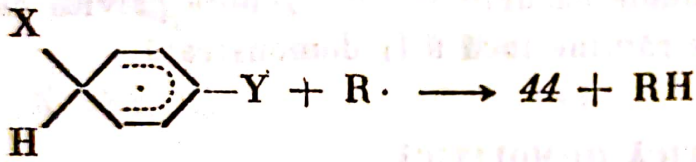
(43)



44 45 (44a)

(44b)

46



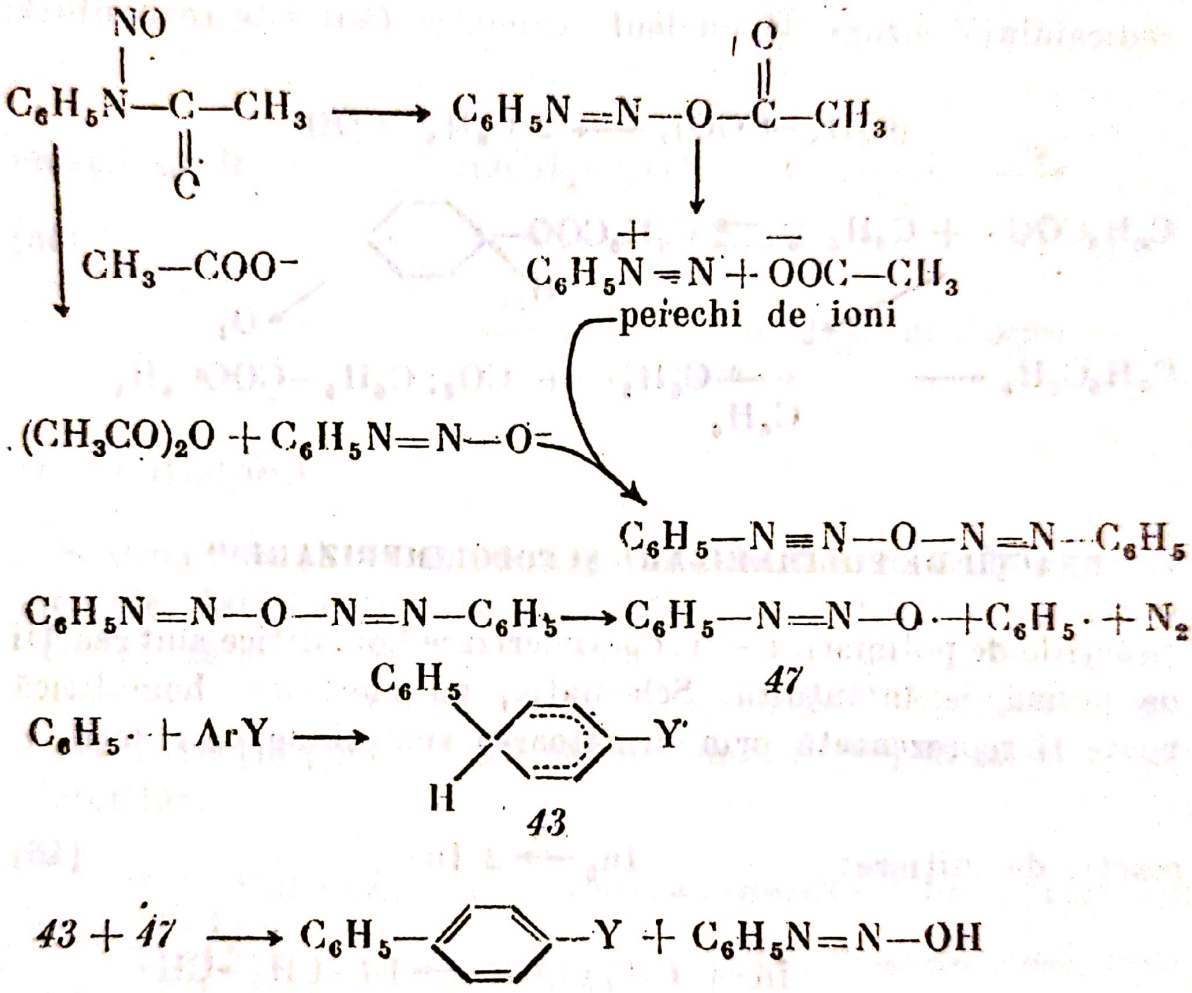
(45)

Intermediarii substituției sînt radicali hexadienilici, *43* (formularea corespunde substituției *para)*. Produsul de substituție poate rezulta fie printr-o reacție de disproporționare (44a) a radicalilor hexadienilici (însoțită de dimerizare), fie printr-o reacție de extragere din aceștia a unui atom de hidrogen (45) la ciocnire cu un alt radical liber.

Formarea produsului de substituție prin disproporționare a fost demonstrată prin izolarea derivaților hexadienici *45* și *46* în reacția de arilare a benzenului cu diaroilperoxizi[108,109]. Reacția de extragere a unui atom de hidrogen (45) a fost identificată de exemplu în reacțiile Gomberg-Bachmann[110] și

[108] D. F. de TAR și R. A. J. LONG, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 4742 (1958).
[109] E. L. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVART și S. H. WILEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2936 (1960).
[110] W. E. BACHMANN și R. A. HOFFMAN, în „Org. Reactions", *2*, 224 (1944).

Hey[111-112], în care arilarea se realizează cu săruri de diazoniu, respectiv nitrozoacetanilidă. În acest din urmă caz mecanismul comportă după Rüchardt[111-112] o succesiune de reacţii ionice premergătoare, care duc la formarea radicalului *47*, stabil, capabil să extragă din intermediarul *43* un atom de hidrogen.



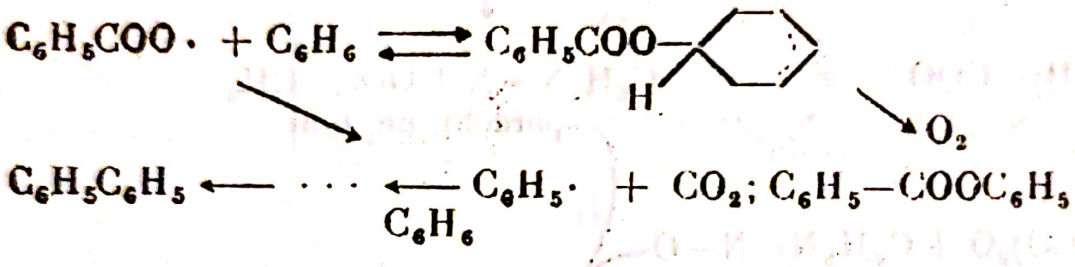
Este interesant de menţionat că benzenul format din radicalul liber *38* generat din ciclohexadienă[92] nu rezultă printr-o reacţie de disproporţionare, cum ar fi de aşteptat, ci tot printr-o reacţie de deplasare la atomul de hidrogen.

[111] C. RÜCHARDT şi B. FREUDENBERG, în „Tetrahedron Letters", *1964*, 3623.

[112] C. RÜCHARDT, în „Angew. Chem.", *77*, 974 (1965).

S-a arătat mai înainte (vezi p. 573) că în descompunerea peroxidului de benzoil în benzen produsul de substituție care se obține este bifenilul și nu benzoatul de fenil (produs de cuplare a radicalului liber benzoxi). Dacă descompunerea se realizează în prezență de oxigen, se poate obține însă benzoat de fenil cu un randament de 50%. Acest rezultat indică faptul[113] că adiția radicalului benzoxi la nucleul aromatic (46) este reversibilă:

$$(C_6H_5-COO)_2 \longrightarrow 2\ C_6H_5-COO$$



(46)

4.4. REACȚII DE POLIMERIZARE ȘI COPOLIMERIZARE[114]

Reacțiile de polimerizare și copolimerizare homolitice sînt reacții de poliadiție înlănțuită. Schematic, polimerizarea homolitică poate fi reprezentată prin următoarea succesiune de reacții:

reacție de inițiere: $$In_2 \xrightarrow{k_1} 2\ In\cdot \qquad (46)$$

$$In\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow In-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot \qquad (47a)$$

[113] T. NAKATA, K. TOKUMARU și O. SIMAMURA, în „Tetrahedron Letters", 1967, 3303.

[114] Detalii asupra mecanismului reacției de polimerizare se găsesc în G. M. BURNETT, în *Progr. in Reaction Kinet.*, G. PORTER edit., vol. 3 Pergamon Press, 1965, p. 449. Alte detalii vezi[115-118].

reacţii de propagare:

$$In{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot + CH_2{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{k_2}$$

$$\xrightarrow{k_2} In{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \quad \text{etc.} \qquad (47\,b)$$

reacţii de încetare:

$$In(CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot \xrightarrow{k_3}$$

$$\xrightarrow{k_3} \text{dimeri} + \text{produşi de dispro-porţionare} \qquad (48)$$

In_2=iniţiatorul.

Schema de mai sus este demonstrată de numeroase date experimentale. Astfel polimerizarea vinilică este iniţiată de substanţe capabile să genereze radicali liberi, cum ar fi peroxidul de benzoil[119], trifenilmetilazobenzenul[120], azoderivaţi alifatici[121] etc. Uneori reacţia poate fi iniţiată fotochimic[14,122], în absenţa iniţiatorilor.

[115] V. V. KORŞAK, *Progrese în chimia polimerilor*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1968.

[116] T. ALFREY, J. J. BOHNR şi H. MARK, *Copolimerization*, Interscience Publishers, New York, 1952.

[117] G. E. HAM, *Vinyl Polymerization*, part. I, vol. 1, M. Dekker, New York, 1967.

[118] O. SOLOMON *Chimia polimerilor sintetici*, Editura Tehnică, 1967.

[119] G. V. SCHULZ şi E. HUSEMANN, în „Z. Physik. Chem", 39B, 246 (1938).

[120] G. W. SCHULZ, în „Naturwissenschaften", *27*, 659 (1939).

[121] F. M. LEWIS şi M. S. MATHESON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *71*, 747 (1949).

[122] P. D. BARTLETT şi C. G. SWAIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *67*, 2273 (1945).

Scanned with OKEN Scanner

Molecula inițiatorului folosit se încorporează în molecula polimerului ceea ce s-a putut demonstra prin dozarea clorului[123] sau bromului[124] în polimerizările inițiate cu peroxid de *p*-clorbenzoil sau *p*-brombenzoil. Cu ajutorul metodei de rezonanță magnetică electronică[125] s-a putut demonstra existența radicalilor liberi în cursul procesului de polimerizare.

Studii cinetice sprijină de asemenea schema de mai sus. În cele discutate anterior, s-a arătat că reactivitatea unui radical liber este în special determinată de natura substituenților prezenți la atomul de carbon radicalic. Se poate considera deci, pentru simplificare, că vitezele tuturor reacțiilor de propagare a lanțului (47a, 47b) sînt egale între ele. Admițînd staționaritatea intermediarilor, schema de mai sus duce astfel la ecuația de viteză:

$$\text{viteză} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} [CH_2 = CHX]\ [I]^{1/2}. \qquad (49)$$

În acord cu această expresie, Nozaki și Bartlett[126] au găsit că viteza polimerizării acetatului de vinil cu peroxid de benzoil este de ordinul întîi în monomer și de ordinul 1/2 în inițiator. În reacția de inițiere fotochimică viteza polimerizării este proporțională cu rădăcina patrată a intensității luminii[122].

Reacțiile de copolimerizare[118] sînt desigur mai complexe decît reacțiile de polimerizare. Astfel copolimerizarea a doi monomeri vinilici, M_1 și M_2, unul conținînd un substituent X, iar celălalt

[123] P. D. BARTLETT și S. G. COHEN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *65*, 543 (1943).

[124] C. C. PRICE, R. W. KELL și E. KREBS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *64*, 1103 (1942).

[125] G. K. FRAENKEL, J. M. HIRSHON și C. WALLING, în „J. Amer. Chem. Soc.", *76*, 3606 (1954).

[126] K. NOZAKI și P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *68*, 2377 (1946).

Scanned with OKEN Scanner

un substituent Y la dubla legătură, poate fi redată prin următoarea succesiune de reacţii:

$$\text{Iniţiator} \longrightarrow R\cdot$$

$$R\cdot + CH_2{=}CH \longrightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot = M_1\cdot \qquad (50)$$

M_1 — *48 a*

$$R\cdot + CH_2{=}CH \longrightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot = M_2\cdot \qquad (51)$$

M_2 — *49 a*

$$M_1\cdot \xrightarrow[k_{11}]{M_1} M_1{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot \simeq M_1\cdot \qquad (52)$$

48 b

$$M_1\cdot \xrightarrow[k_{12}]{M_2} M_1{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot \simeq M_2\cdot \qquad (53)$$

49 b

$$M_2\cdot \xrightarrow[k_{21}]{M_1} M_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot \simeq M_1\cdot \qquad (54)$$

48 c

$$M_2\cdot \xrightarrow[k_{22}]{M_2} M_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2\cdot \simeq M_2\cdot \qquad (55)$$

49 c

Schema poate fi mult simplificată dacă se consideră că reactivitatea radicalilor intermediari *48—49* depinde numai de natura grupelor X şi Y şi nu depinde de natura substituenţilor mai îndepărtaţi în moleculă (R, M_1, M_2). Se poate astfel admite

că radicalii $48a \simeq 48b \simeq 48c$ etc. $= M_1^{\cdot}$ și $49a \simeq 49b \simeq 49c$ etc. $= M_2^{\cdot}$.

În acest caz vitezele reacțiilor de dispariție a monomerilor vor fi redate prin ecuațiile diferențiale (56) și (57)

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \qquad (56)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2] \qquad (57)$$

Admițînd staționaritatea tuturor intermediarilor urmează că vitezele conversiei celor doi radicali unul în altul vor fi egale între ele, adică: $k_{12}\,[M_1\cdot]\,[M_2] = k_{22}\,[M_2\cdot]\,[M_1]$. Ținînd seama de aceasta și făcînd raportul celor două ecuații, dacă se notează $r_1 = k_{11}/k_{12}$ și $r_2 = k_{22}/k_{21}$ se obține:

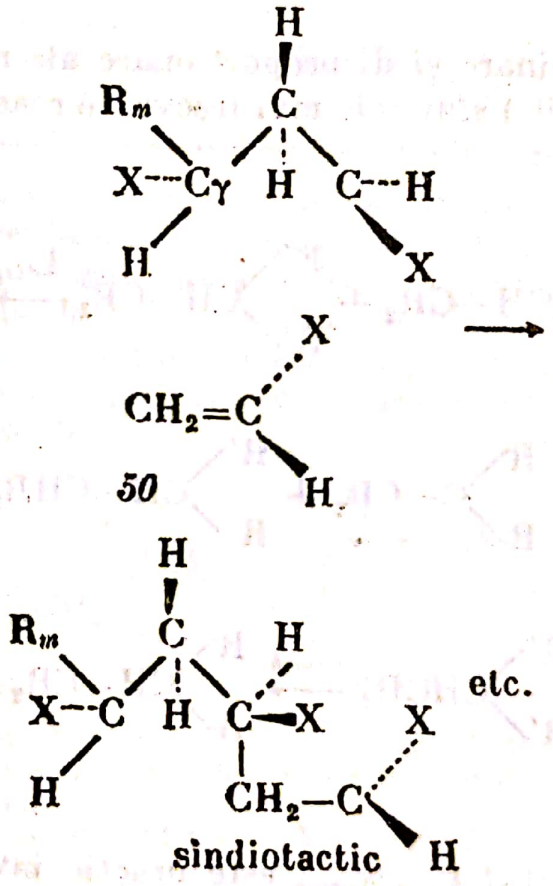
$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\,\frac{r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + M_1} \qquad (58)$$

Constantele r_1 și r_2, numite rapoarte de reactivitate ale monomerilor, măsoară ușurința cu care un radical intermediar *48* sau *49* reacționează cu monomerul corespunzător, în raport cu celălalt monomer. Dacă X reprezintă o grupă atrăgătoare de electroni iar Y o grupă respingătoare de electroni, rezultă că radicalul $M_1\cdot$ va fi un radical electrofil și va reacționa mai rapid cu monomerul M_2, mai nucleofil decît M_1. Inversul va fi valabil pentru radicalul M_2. Rapoartele r_1 și r_2 vor fi în consecință subunitare iar alternanța monomerilor în copolimeri va fi cu atît mai bună, cu cît r_1 și r_2 vor fi mai mici și vor avea valori mai apropiate între ele. Un exemplu de copolimer alternant este copolimerul stirenacrilonitril, pentru care Mayo și Lewis[127] au găsit $r_1 = r_2 = 0{,}5$. Relația (58) a fost verificată într-un mare număr de exemple.

Stereochimia reacțiilor de polimerizare prezintă analogii cu celelalte reacții radicalice de adiție. Deși s-a crezut într-un timp că nu se pot obține polimeri stereospecifici decît în cataliza eterogenă, se știe astăzi că polimerii izotactici și sindiotactici pot fi obținuți atît în mediu omogen cît și eterogen, indiferent de natura mecanismului de polimerizare[128] (cationic, anionic,

[127] F. R. MAYO și M. M. LEWIS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *66*, 1594 (1944).

radicalic). Polimerizarea esterilor acrilici și metacrilici la temperaturi joase[129,130] duce astfel la polimeri sindiotactici. Stereospecificitatea acestor polimerizări poate fi explicată printr-o inducție 1,3 (vezi p. 543) în care substituentul X din poziția γ față de centrul radicalic dirijează sensul atacului. Conformația cea mai stabilă a unui macroradical este aceea în care grupele X sînt dispuse cît mai depărtat posibil *50*. Atacul monomerului la acesta se va produce prin partea cea mai puțin ecranată, monomerul orientîndu-se astfel încît conformația noului radical, *51*, să fie echivalentă cu *50*. În felul acesta, polimerul obținut va avea o structură orientată.



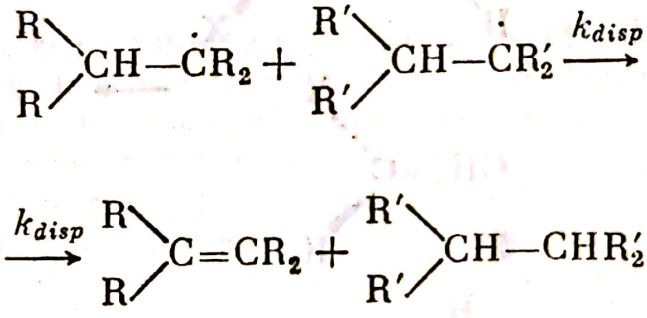
[128] M. GOODMAN în „Topics in Stereochemistry", 2, N. L. Allinger în E. L. ELIEL, edit. Interscience Publishers, New York, 1967, p. 73.
[129] B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEOESQUE, A. SPELL, J. D. STROUPE și W. A. WATANABE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *81*, 1007 (1959).
[130] T. G. FOX, B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL și J. D. STROUPE, „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 1768 (1958).

La temperaturi ridicate, în radicalul *50* pot avea loc rotații libere, astfel că stereospecificitatea procesului se va reduce.

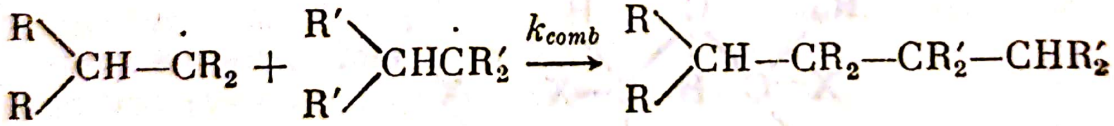
Rolul inducției asimetrice 1,3 în obținerea unor polimeri stereospecifici în polimerizarea homolitică este confirmat și prin obținerea unui copolimer optic activ[131] din anhidridă maleică și esterul metacrilic al alcoolului α-metilbenzilic optic activ. Activitatea optică se păstrează și după ce restul de alcool optic activ se îndepărtează din molecula copolimerului obținut.

5. REACȚII DE COMBINARE ȘI DISPROPORȚIONARE

Reacțiile de combinare și disproporționare ale radicalilor liberi (identici sau diferiți) sînt cele mai frecvente reacții de dispariție a stării radicalice:



$$\xrightarrow{k_{disp}} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}CR_2' + \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CHR_2' \qquad (59)$$



(60)

În general raportul k_{disp}/k_{comb} este practic invariabil cu temperatura, cu natura mediului, cu modul de generare a radicalilor liberi respectivi, precum și cu tipul celorlalte reacții care au loc în sistem. Acest raport depinde însă de natura radicalului liber respectiv (vezi tabelul X.3).

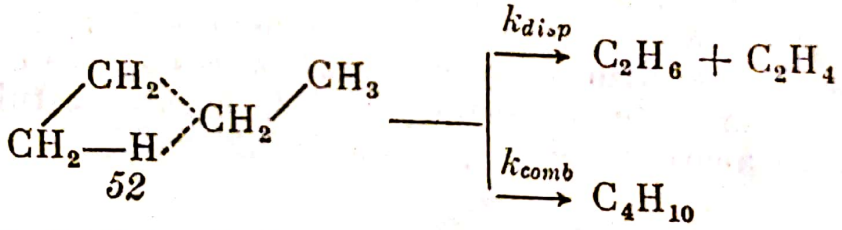
[131] N. BEREDJICK și C. SCHUERCH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 1933 (1958).

TABELUL X. 3

Raportul k_{disp}/k_{comb} în reacțiile de disproporționare și combinare între doi radicali alchil (R, R').

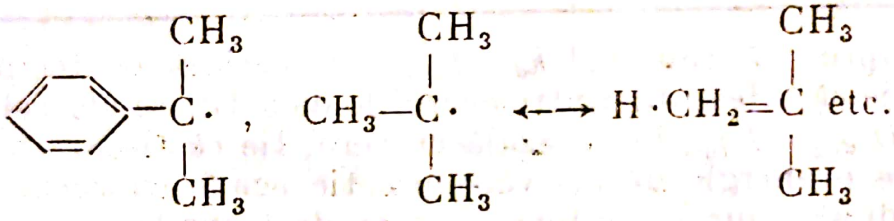
R	R'	k_{disp}/k_{comb}	Literatură
Metil	Etil	0,04	132, 133
Etil	Etil	0,14—0,26	134
izo-propil	*izo*-propil	0,41 ; 0,61 ; 0,60	135; 136; 92
izo-butil	*izo*-butil	0,075	137
sec-butil	*sec*-butil	2,3	135
t-butil	*t*-butil	4,6	135
Ciclohexil	Ciclohexil	0,5	133
Ciclohexadienil	Ciclohexadienil	0,5	138
Ciclohexadienil	*izo*-propil	0,52	92
Dimetilbenzil	Dimetilbenzil	0,04—0,07	44

Din faptul că raportul k_{disp}/k_{comb} nu variază cu temperatura rezultă fie că diferența dintre energiile de activare ale celor două procese ($E_{disp} - E_{comb}$) este egală cu zero, fie că fiecare proces în parte are o energie de activare practic egală cu zero. Aceasta indică, după anumiți autori, o stare de tranziție, *52*, comună celor două procese și foarte asemănătoare cu structura inițială a radicalilor liberi[132-139].



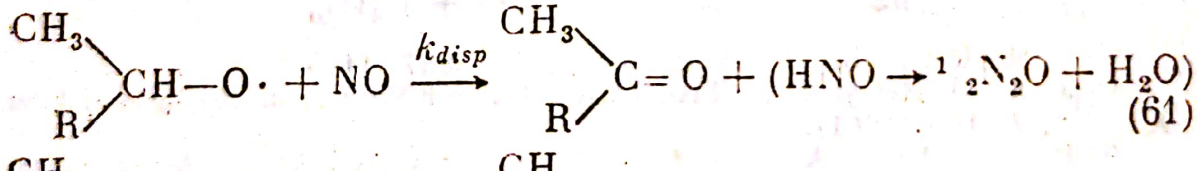
[132] J. M. HAY, în „J. Chem. Soc.", (B) *1967*, 1175.
[133] J. A. KERR și A. F. TROTMAN-DICKENSON, în „Progress-Chem. Kinet.", *1*, 105 (1961).
[134] P. S. DIXON, A. P. STEFANI, M. SZWARC, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 2551 (1963).
[135] J. W. KRAUS și J. G. CALVERT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 5921 (1957).
[136] C. A. HELLER și A. S. GORDON, în „J. Phys. Chem.", *60*, 1315 (1956).
[137] D. H. SLATER, S. S. COLLIER și J. G. CALVERT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 268 (1968).
[138] S. W. BENSON și R. SHAW, în „J. Amer. Chem. Soc.", *89*, 5351 (1967).
[139] J. N. BRADLEY, în „J. Chem. Phys.", *35*, 748 (1961).

Din valorile citate mai sus ar părea că ceea ce determină raportul k_{disp}/k_{comb} nu este atît mărimea radicalului cît gradul de substituţie în α. Cu toate acestea pentru radicalul terţiar, dimetilfenilmetil, *53*, raportul k_{disp}/k_{comb} este mult mai mic[44] (0,04—0,07) decît pentru radicalul *t*-butil. Întrucît starea de tranziţie coincide oarecum cu starea iniţială a reactanţilor, se conchide că modul de stabilizare a radicalilor liberi este ceea ce determină în ultimă instanţă dacă în ciocnirea a doi radicali va predomina disproporţionarea sau dimerizarea. Cu cît efectele de hiperconjugare vor juca un rol mai important în stabilizarea radicalilor liberi (ca în radicalul de *t*-butil, *54*), cu atît disproporţionarea va fi mai importantă. Dacă hiperconjugarea nu joacă un rol important în stabilizarea radicalului liber (de ex. la radicalul etil sau radicalul *53*), reacţia preferată va fi reacţia de combinare:

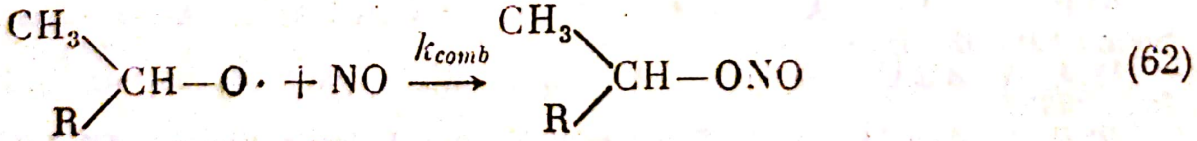


53 *54*

Raportul k_{disp}/k_{comb} este destul de constant şi în alte reacţii radicalice. Astfel pentru reacţiile radicalilor alcoxi cu oxid de azot (o moleculă avînd un electron neîmperecheat) raportul dintre reacţia de disproporţionare (61) şi reacţia de combinare (62) nu depinde de temperatură şi nici de natura restului alchil din radicalul alcoxi[140-142] (k_{disp}/k_{comb} = 0,2—0,27):



(61)



(62)

R = H, CH_3, C_2H_5

[140] G. A. HUGHES şi L. PHILLIPS, în „J. Chem. Soc.“, (A), *1967*, 894.
[141] R. L. EAST, J. R. GILBERT şi L. PHILLIPS, în „J. Chem. Soc.“, (A) *1968*, 1673.
[142] P. F. WALKER şi L. PHILLIPS, în „J. Chem. Soc.“, (A) *1968*, 2103.

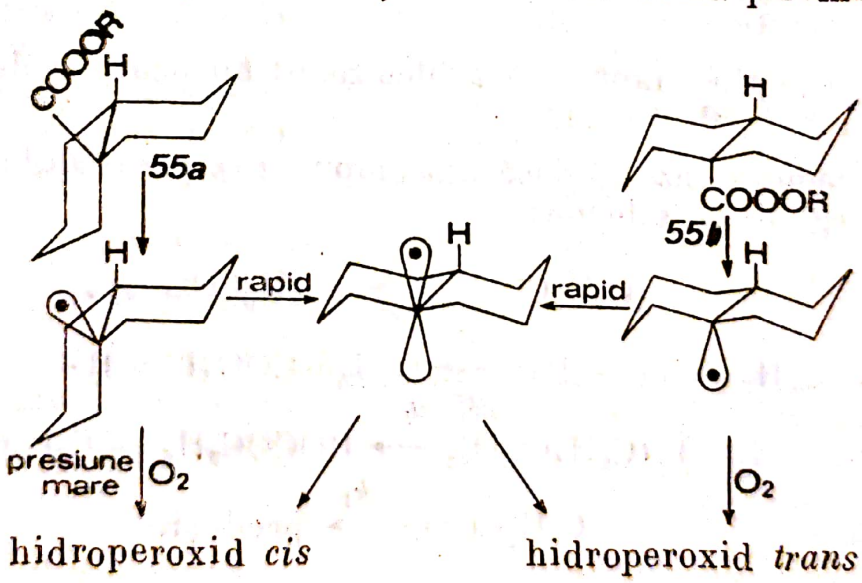
Acești radicali, la care stabilizarea prin efecte de hiperconjugare nu este posibilă, vor da în special reacții de combinare.

O reacție similară reacției radicalilor liberi cu oxidul de azot, este reacția cu oxigenul. Molecula de oxigen, fiind în starea fundamentală o moleculă triplet, seamănă în reacțiile sale cu reacțiile diradicalilor liberi. Ea se va combina cu ușurință cu radicalii liberi, însă, datorită caracterului ei diradicalic, va forma un alt radical liber (63).

$$R\cdot + O_2 \rightarrow R - O - O\cdot \qquad (63)$$

Reacția (63) stă la baza procesului de autooxidare[143]. Radicalii liberi peroxi rezultați pot da naștere fie la hidroxiperoxizi prin extragere de atomi de hidrogen, fie se pot transforma în radicali mai simpli.

Reacția radicalilor liberi cu oxigenul a folosit la determinarea structurii inițiale a radicalilor liberi rezultați în reacțiile de descompunere. Astfel Bartlett și col.[3] au constatat că la descompunerea peresterilor *55a* și *55b* stereoizomeri, în atmosferă de oxigen la presiune normală, se obține același amestec de hidroperoxizi stereoizomeri, ceea ce demonstrează structura plană a intermediarului. Dacă descompunerea se face însă la presiuni ridicate de oxigen, reacțiile devin stereospecifice, cei doi peresteri ducînd la amestecuri diferite de hidroperoxizi. Aceasta ar fi o indicație că radicalul liber generat inițial are o structură piramidală.



[143] J. L. BOLLAND, în „Quart. Rev.", *3*, 1 (1949); L. BOLEMAN în „Quart. Rev.", *8*, 147 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

Autooxidarea rapidă a compușilor organometalici ai metalelor din grupa a III-a, se consideră [144-145] că implică, de asemenea, formarea de radicali hidroperoxidici, într-un proces înlănțuit.

$$ROO\cdot + AlR_3 \longrightarrow ROOAlR_2 + R\cdot$$
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \text{ etc.}$$

6. PROBLEME

1. Descompunerea unui amestec echimolecular din azoderivații *4* și *5* (vezi p. 564) duce la un amestec de produși *6—8*. Știind că reacțiile în cușca de dizolvant au o pondere de 29,1%, să se calculeze procentele din acești derivați care ar trebui să rezulte în următoarele ipoteze:

a. Reacțiile de dispariție ale radicalilor liberi în afara cuștii de dizolvant sînt numai reacții de combinare.

b. Reacțiile radicalilor liberi cu dizolvantul au o pondere de 50% din totalul reacțiilor pe care aceștia le dau.

2. Să se determine energia de disociere, D, a legăturii C—H din metan, cunoscîndu-se următoarele date:

$$CH_4 + Br\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HBr; \quad E = 17{,}6 \text{ kcal/mol}$$
$$CH_3\cdot + HBr \longrightarrow CH_4 + Br\cdot; \quad E = 2{,}0 \text{ kcal/mol}$$
$$H\cdot + Br\cdot \Longrightarrow HBr; \quad \Delta H = -87{,}0 \text{ kcal/mol.}$$

3. Cum se explică faptul că azobenzenul nu poate fi descompus termic în radicali liberi?

4. Să se demonstreze că dacă descompunerea peroxidului de benzoil decurge după schema:

inițiere:
$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{k_1} 2C_6H_5COO\cdot;$$
$$C_6H_5COO\cdot + RH \xrightarrow{k} C_6H_5{-}COOH + R\cdot$$

propagare:
$$R\cdot + (C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{k_{ec}} ROCOC_6H_5 + C_6H_5COO\cdot$$

terminare:
$$C_6H_5COO\cdot \xrightarrow{k_t} \text{produși,}$$

[144] A. G. DAVIES și B. P. ROBERTS, în „J. Chem. Soc.", (B), *1968*, 1074.

[145] P. G. ALLIES și P. B. BRINDLEY, în „Chem. and. Ind.", *1967*, 319.

Scanned with OKEN Scanner

viteza descompunerii peroxidului trebuie să fie de ordinul întîi în raport cu concentrația peroxidului.

5. Benzofenona iradiată cu lumină ultravioletă, în alcooli, dă naștere la benzpinacol. Să se formuleze reacțiile care au loc. Ce concluzii se pot trage din această reacție?

6. O reacție fotochimică a unui compus chimic, A, este fotosensibilizată. Reacția decurge cu ușurință dacă fotosensibilizatorul este benzofenona (E_T = 69 kcal/mol) sau fluorenul (E_T = 68 kcal/mol), decurge greu în prezența fenantrenului (E_T = 62 kcal/mol) sau naftalinei (E_T = 61 kcal/mol) și nu are loc în prezența nitrobenzenului (E_T = 60 kcal/mol) sau 2-acenaftonei (E_T = 59 kcal/mol). Ce concluzie se poate trage?

7. Să se formuleze mecanismul unei reacții fotochimice de izomerizare *trans-cis* a unei alchene și a unei diene 1-4-disubstituite.

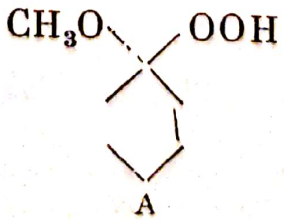
8. Reacția atomilor de clor cu ciclohexena duce la doi produși de substituție, 3-clorciclohexenă și 4-clorciclohexenă. Reacția atomilor de brom cu același substrat duce la formarea 3-bromciclohexenei ca singur produs de substituție. Ce concluzie se poate trage?

9. Descompunerea peresterilor de acid α-bromcinamic (*cis* și *trans*) în ciclohexenă duce la formarea de ω-bromstireni printr-o reacție stereospecifică. Descompunerea analoagă a peresterilor acizilor α-metil- și α-fenilcinamici este nestereospecifică, atît izomerii *cis* cît și *trans* dînd naștere aceluiași amestec de β-metil (respectiv β-fenil) stireni. Se cere:

a) să se formuleze reacțiile care au loc

b) să se interpreteze rezultatele.

10. Care va fi radicalul liber care va lua naștere la tratarea hidroperoxidului A cu săruri de fier bivalent. Cum se poate obține acest hidroperoxid?



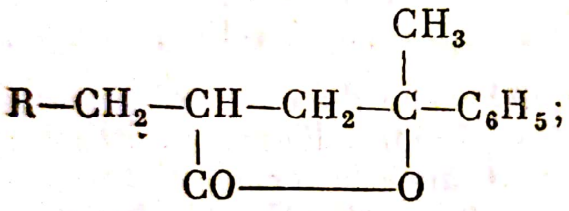
A

Scanned with OKEN Scanner

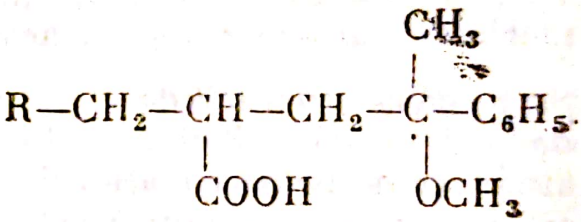
11. Radicalul de cicloheptatrienil (B) are o energie de rezonanță de 31 kcal/mol. Să se demonstreze prin calcul mecanic cuantic că această energie este plauzibilă.

B

12. Acidul acrilic reacționează cu α-metilstiren în prezență de inițiatori și de săruri cuprice dînd naștere la lactona C. Dacă reacția se execută în metanol, pe lîngă această lactonă, rezultă și eterul D. Formulați reacțiile care au loc.:



C



D

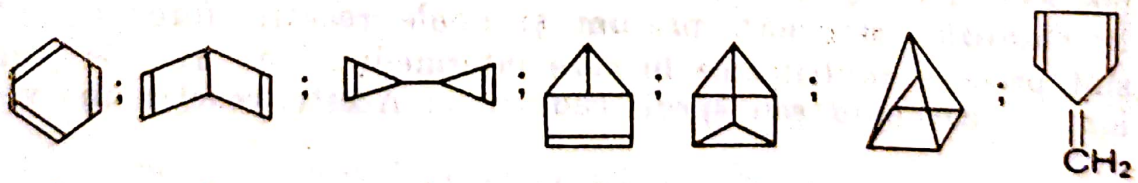
Capitolul XI

Reacții de reorganizare termică și fotochimică a compușilor nesaturați. Reacții fără mecanism

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Reacțiile de reorganizare ale compușilor nesaturați implică o redistribuire a legăturilor π și σ inițiale între diverși centri ai moleculei sau moleculelor care iau parte la reacție. Prin această redistribuire grupele caracteristice ale scheletului substratului inițial nu suferă modificări.

Dacă redistribuirea legăturilor π și σ are loc în interiorul unei singure molecule, fără ca molecula să se rupă, procesul respectiv mai poartă denumirea de *izomerie* sau *tautomerie de valență*[1]. Izomerii care rezultă prin astfel de reacție se numesc *tautomeri de valență*, și trebuie distinși de alți izomeri posibili prin aceea că conțin în moleculă aceleași grupări unite diferite între ele prin legături π și σ[2]. Astfel, în cazul hidrocarburilor izomere C_6H_6, *1a—1g*, numai primele 6 hidrocarburi sînt tautomeri de valență, acestea diferind între ele prin modul diferit



1a *1b* *1c* *1d* *1e* *1f* *1g*

[1] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, ed. a II-a, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1969, p. 862.
[2] A. T. BALABAN, în „Rev. Roumaine Chim.", *11*, 1097 (1966).

în care sînt unite cele şase grupe CH ale moleculei. Fulvena, *1g*, evident, nu va fi tautomeră de valenţă cu primele şase.

Redistribuirea legăturilor π şi σ între doi sau mai mulţi compuşi nesaturaţi duce la formarea unui *aduct*. Se numeşte *reacţie de cicloadiţie*[3] acel proces în care unul sau mai multe sisteme polienice conjugate generează un sistem ciclic prin folosirea orbitalilor π în crearea legăturilor σ necesare ciclizării[4]. Această definiţie corespunde atît unor procese unimoleculare de tipul izomerizărilor de valenţă (1) şi (2), cît şi unor procese bimoleculare (sau polimoleculare) de tipul reacţiei Diels-Alder (3). Înrudirea între cele două tipuri de procese rezultă în exemplele de mai jos şi din similaritatea celor trei stări de tranziţie:

(1)

2 a

(2)

2 b

(3)

2 c

2c

Reacţiile de izomerizare de valenţă şi reacţiile de cicloadiţie pot avea loc în cele mai diverse condiţii. Reacţiile decurgînd în cataliză omogenă[5], precum şi unele reacţii fotochimice[6], sînt procese multifazice în care intermediarii de reacţie sînt ioni de carbeniu sau specii radicalice. Aceste reacţii nu vor

[3] R. HUISGEN, în „Proc. Chem. Soc.", *1961*, 357.
[4] R. HOFFMANN şi R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2046 (1965).
[5] P. von R. SCHLEYER şi R. E. LEONE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 4164 (1968).
[6] W. L. DILLING, în „Chem. Rev.", *66*, 373 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

face obiectul prezentului capitol. Un interes deosebit îl prezintă însă acele procese ale compușilor nesaturați în care reorganizarea legăturilor inițiale din reactanți are loc într-un proces sincron[7,8]. Aceste reacții pot fi fie procese termice, fie procese fotochimice (vezi tabelul XI.1).

Procesele de reorganizare termică a compușilor nesaturați au fost denumite și reacții fără mecanism[9,10] *(no mechanism reactions)*. Desigur că orice proces chimic având loc printr-o anumită stare de tranziție posedă implicit și un mecanism de reacție. Denumirea de reacție fără mecanism nu vrea să arate altceva decît faptul că reacțiile posedă caracteristicile celor două mari clase de reacții organice, reacțiile heterolitice și reacțiile homolitice. Într-adevăr, reacțiile se produc în absența inițiatorilor de reacții homolitice, nu sînt influențate de prezența inhibitorilor (a căror utilizare este chiar recomandată pentru inhibarea reacțiilor secundare), grupele polare din reactanți influențează apreciabil viteza de reacție (vezi de ex. sinteza dien), iar stereospecificitatea reacțiilor este foarte înaltă. Aceste trăsături, caracteristice reacțiilor heterolitice, sînt însoțite de trăsături comune reacțiilor homolitice. Astfel, prezența catalizatorilor acizi (Brönsted sau Lewis) și bazici nu afectează mersul reacției, reacțiile decurg cu egală ușurință în fază gazoasă sau în fază condensată, polaritatea dizolvantului nu influențează apreciabil vitezele de reacție.

Procesele fotochimice, dacă sînt procese sincrone, se aseamănă cu procesele termice prin aceea că prezintă o mare selectivitate însoțită de o stereospecificitate înaltă. Aceste două trăsături, comune proceselor termice și fotochimice, indică stări de tranziție rigide (vezi tabelul XI.1).

În stările de tranziție 2*a* și 2*c*, redistribuirea electronilor legăturilor implicate în transformare are loc între patru centri de reacție. Din această cauză, o denumire mai veche a acestor reacții a fost aceea de *reacții de patru centri*[11]. Această denumire este nepotrivită, deoarece

[7] R. B. WOODWARD și R. HOFFMANN, în „Angew. Chem.", *81*, 797 (1969).
[8] D. SEEBACH, în „Fortschr. Chem. Forsch.", *11*, 177 (1969).
[9] W. von E. DOERING, citat de *Rhoads*[10].
[10] S. J. RHOADS, în *Molecular Rearrangements*, vol. 1, F. de Mayo, edit., Interscience Publishers, 1963, p. 655.
[11] P. D. BARTLETT, în *Organic Chemistry*, vol. 3, H. Gilman edit., J. Wiley, New York, 1953, p. 4.

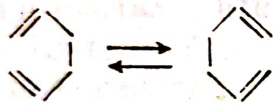
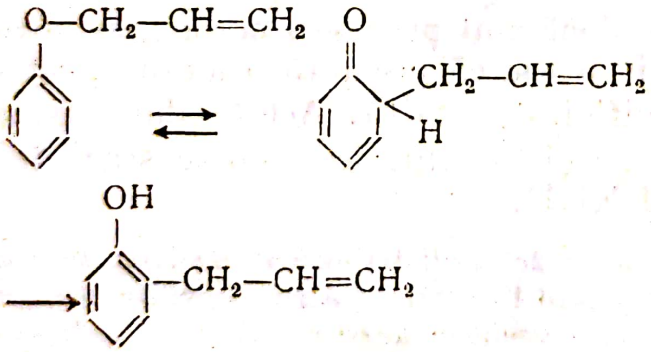
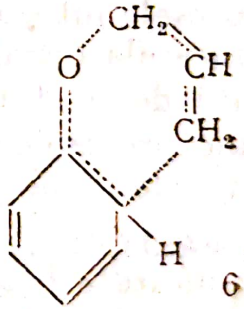
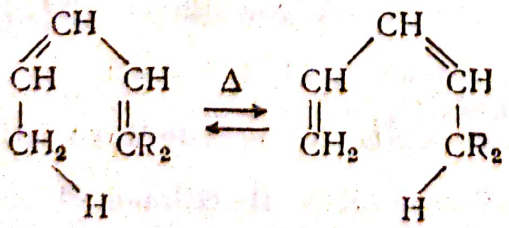
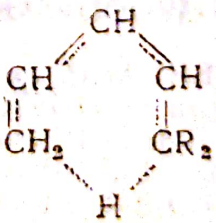
Scanned with OKEN Scanner

unele reacţii de reorganizare termică sau fotochimică pot fi în realitate reacţii de trei centri sau chiar şase centri (vezi tabelul XI.1).

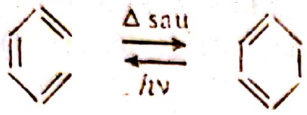
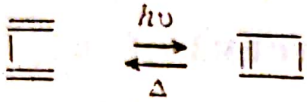
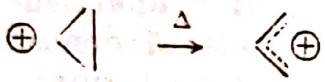
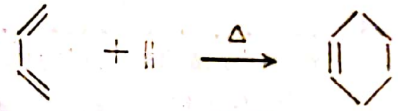
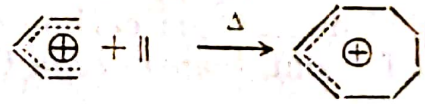
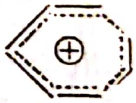
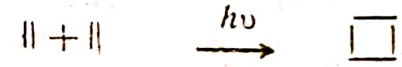
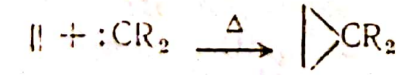
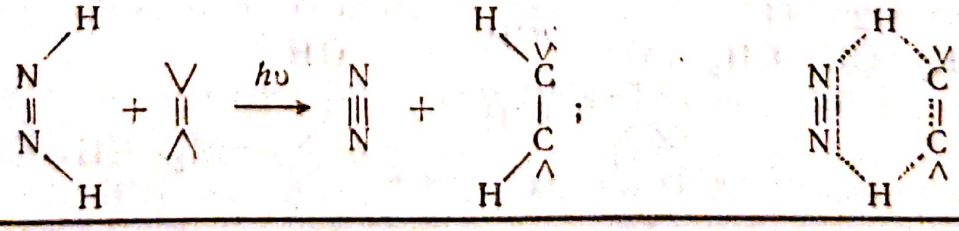
Examinarea tabelului XI.1 arată că procesele de reorganizare sincrone pot fi clasificate după numărul (n) de orbitali π care se transformă în cursul procesului în orbitali σ. Astfel, în reacţiile de izomerizare de valenţă numărul orbitalilor π din substrat şi produs poate fi acelaşi (transformări sigmatropice, $n=0$) sau poate diferi cu o unitate (transformări electrociclice, $n = 1$).

TABELUL XI. 1

Reacţii sincrone ale compuşilor nesaturaţi

Nr. crt.	Tipul de reacţie şi exemple	Starea de tranziţie (S.T)	Numărul electronilor în S.T.
	A. *Reacţii de izomerizare de valenţă*		
1.	*Transformări sigmatropice*		
1.a	Transpoziţia Cope (proces termic) 		6
1.b	Transpoziţia Claisen (proces termic)  		6
1.c	Migrări de hidrogen (fotochimic sau termic)  		6

(continuare tabelul XI)

Nr. crt.	Tipul de reacție și exemple	Starea de tranziție (S.T).	Numărul electronilor în S.T
	2. Transformări electrociclice		
2.a			6
2.b			4
2.c			2
	B. Reacții de cicloadiție		
3.a	Reacția Diels-Alder (sinteză dien)		
			6
3.b			6
3.c			4
3.d			2
	C. Alte tipuri de reacții sincrone		
4	Transfer de hidrogen		
			6

În reacțiile de cicloadiție depinzînd de numărul sistemelor π care interacționează, numărul orbitalilor π transformați în orbitali σ poate fi 2 sau chiar mai mare ($n > 2$). Reacțiile de reorganizare termică și fotochimică pot fi deci denumite și *transformări* $n\pi \longrightarrow n\sigma$ ($n = 0,1,2...$).

Mecanismul proceselor de reorganizare sincrone depinde de simetria orbitalilor moleculari implicați în transformare[7,8]. Acest aspect al reacțiilor va fi analizat în secțiunile care urmează.

2. TRANSFORMĂRI SIGMATROPICE

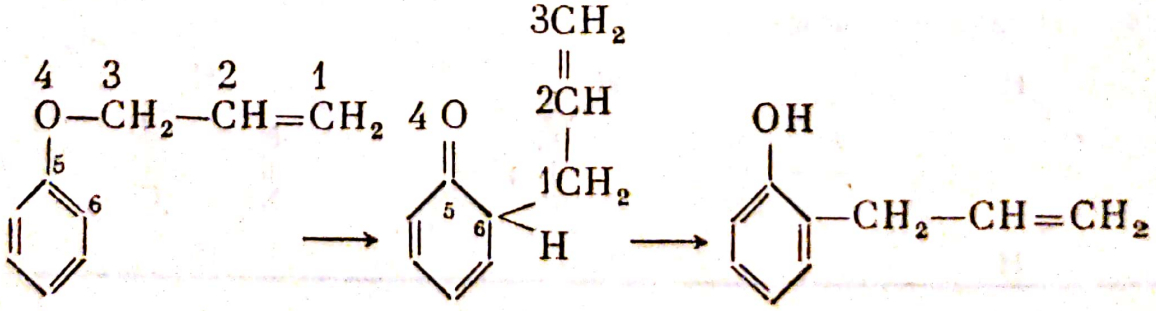
2.1. MECANISMUL ELECTRONIC AL TRANSFORMĂRILOR SIGMATROPICE

Reacțiile de transpoziție care implică migrarea unei legături σ, încadrată de unul sau mai multe sisteme π, poartă denumirea de transformări sigmatropice[12]. Cea mai simplă transformare sigmatropică este migrarea unui atom de hidrogen într-un sistem polienic *3* (4):

$$R_2C{=}CH{-}(CH{=}CH)_k{-}CHR_2 \xrightarrow[\text{fotochimic}]{\text{termic sau}} R_2CH{-}(CH{=}CH)_k{-}CH{=}CR_2 \quad (4)$$

1. 2 ..... j (*3*) 1 ..... j (*4*)

În exemplul de mai sus legătura care a migrat este o legătură C—H. Se cunosc exemple de migrări de legături carbon-carbon. Cele mai cunoscute reacții de acest fel sînt transpoziția Cope și transpoziția Claisen[10,13,14]:



O transformare sigmatropică se spune că este de ordinul i, j dacă noua legătură se stabilește între atomii $i-1$, respectiv $j-1$, față de capetele vechii legături. Astfel, în transpoziția Cope și în transpoziția Claisen legătura σ din pozițiile inițiale 3 și 4 a migrat în pozițiile 1 și 6. Față de poziția noii legături, atomii vechii legături vor avea indicii $i-1 = j-1 = 2$. Transpoziția Cope și transpoziția Claisen vor fi astfel transformări sigmatropice de ordin [3,3]. În cazul reacției de migrare de hidrogen din poliena *3*, legătura care a migrat este o legătură C—H având un singur capăt, deci $i-1 = 0$ sau $i = 1$. Migrările de hidrogen în sistemele polienice *3* vor fi transformări sigmatropice de ordinul [1, j].

Transformările sigmatropice ar putea decurge în principiu și în trepte, în prima etapă având loc o rupere a moleculei în fragmente (radicali liberi etc.), urmată de o recombinare a acestora, de exemplu:

$$3 \rightleftharpoons \underset{5}{\overbrace{R_2C\cdots CH\cdots(CH\cdots CH)_k\cdots CR_2}} + H\cdot \rightleftharpoons 4$$

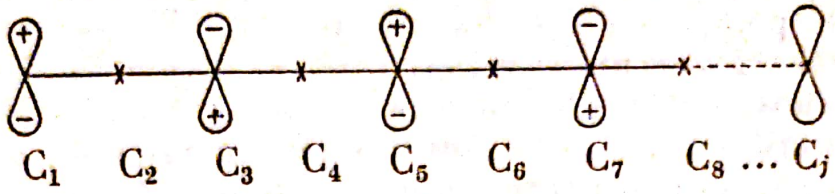
Condițiile electronice necesare pentru ca procesul să poată decurge concertat pot fi stabilite prin considerații MO relativ simple. Vom lua ca exemplu transformarea sigmatropică (4) de ordin [1, j]. Starea de tranziție a procesului concertat poate fi considerată ca rezultînd prin întrepătrunderea orbitalului $1s$ al hidrogenului care migrează cu orbitalii atomici ai atomilor de la capetele radicalului alternant impar, 5. Pentru ca întrepătrunderea să se poată produce trebuie ca orbitalul $1s$ al hidrogenului să interacționeze cu lobii pozitivi ai orbitalilor de la C_1 și C_j. Simetria acestor orbitali va depinde însă de orbitalul molecular al radicalului *5* care este implicat în proces. Acest orbital va fi orbitalul ocupat superior, dacă procesul este termic, sau orbitalul vacant inferior, dacă procesul este fotochimic.

Orbitalul ocupat superior al radicalului *5* este un orbital de nelegătură, *6*. Se vede că în acest orbital atomii de la capetele

[12] R. B. WOODWARD și R. HOFFMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2511 (1965).
[13] M. BANCIU, în „Studii și cerc. chim.", *15*, 603 (1967).
[14] R. HOFFMANN și R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4389 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

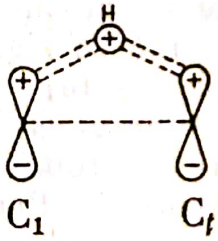
sistemului vor avea aceeași simetrie dacă k, în formula *5*, respectiv *3*, este impar (1, 3, 5 etc.), sau simetrii diferite dacă k este zero sau par (0, 2, 4 etc.).



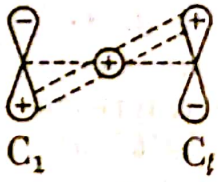
6

Rezultă de aici că vor exista două moduri diferite de migrare a atomilor de hidrogen. Într-una dintre acestea, *7*, atomul de hidrogen va migra de la C_j la C_1 de aceeași parte a sistemului polienic din *3*. Această migrare, denumită *transformare suprafacială*, nu este posibilă decît dacă orbitalii de la C_1 și C_j au aceeași simetrie.

Dacă simetria orbitalilor atomici de la C_1 la C_j este diferită, atomul de hidrogen este obligat să migreze în starea de tranziție *8* din vîrful tetraedrului atomului C_j spre baza tetraedrului atomului C_1. Acest proces, avînd loc cu inversie la C_1, a fost denumit *transformare antarafacială*.

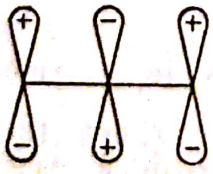


7

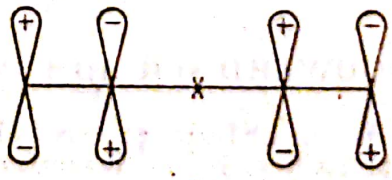


8

Considerîndu-se orbitalii vacanți inferiori din radicalul *5*, se poate ușor stabili că situația arătată mai sus pentru orbitalul de nelegătură se inversează. Atomii de la capetele sistemului vor avea aceeași simetrie în radicalul alil, *9a* ($k = 0$), dar vor avea simetrii diferite în radicalul pentadienilic *9b* ($k = 1$).



9a

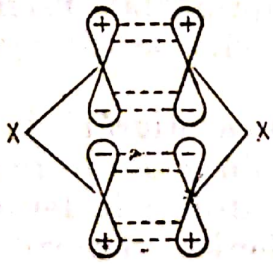


9b

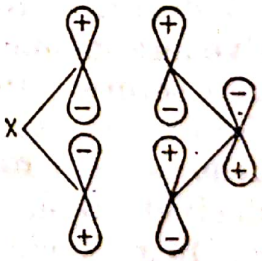
Scanned with OKEN Scanner

Din aceste considerente s-a ajuns la stabilirea următoarei reguli: transformările sigmatropice de ordin [1, j] într-un sistem polienic *3* decurg termic suprafacial, dacă $k = 1, 3, 5$ etc., și antarafacial, dacă $k = 0, 2, 4$ etc., iar fotochimic suprafacial, dacă k este zero sau par, și antarafacial, dacă k este impar. Dacă procesul prezis de regula de mai sus are loc în realitate, el este determinat și de geometria moleculei. Astfel, migrările respective sînt posibile numai într-un sistem polienic *all-cis*. Transformarea antarafacială nu este posibilă geometric pentru sistemul $k = 0$. Într-un asemenea sistem singura transformare posibilă este aceea suprafacială.

Considerații similare pot fi aplicate și pentru transformările sigmatropice de ordin superior. Astfel în transpoziția Cope (1), starea de tranziție poate fi privită ca rezultînd prin întrepătrunderea orbitalilor atomici ai atomilor de la capetele a doi radicali alilici. Această întrepătrundere este posibilă dacă decurge termic, simetria orbitalului de nelegătură din radicalul alilic permițînd o asemenea întrepătrundere (*10a*). Dacă procesul ar decurge fotochimic, unul dintre orbitalii stării de tranziție ar trebui să fie excitat. Situația ar corespunde, ca și cum un orbital de nelegătură dintr-un radical alilic ar interacționa cu un orbital de antilegătură din cel de-al doilea radical (*10b*). Se vede că întrepătrunderea la cele două capete nu mai este posibilă, deci transpoziția Cope nu poate decurge decît termic concertat, nu și fotochimic.



10a

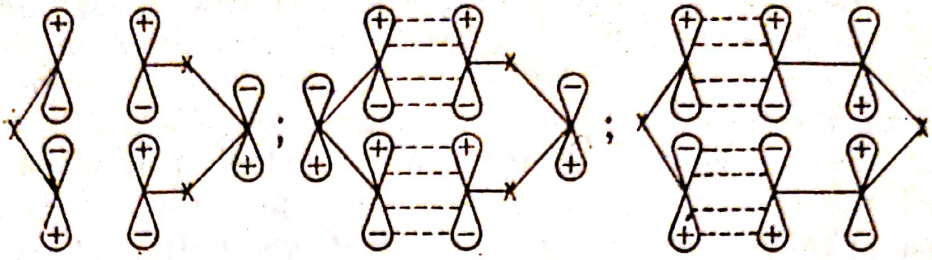


10b

Interacțiunea unui radical pentadienilic cu un radical alilic ar corespunde unei transformări sigmatropice de ordin [3, 5]. Considerînd simetriile orbitalilor de nelegătură și simetriile

Scanned with OKEN Scanner

orbitalilor vacanți inferiori (*11*) se vede că procesul concertat este un proces fotochimic:



11a *11b* *11c*

Regula la care s-a ajuns în urma acestor considerații este: transformările sigmatropice de ordin $[i, j]$ ($i > 1$) decurg termic concertat, dacă $i + j = 4n + 2$, și fotochimic concertat, dacă $i + j = 4n$, n fiind un număr care poate lua valorile 0, 1, 2 etc.

În acord cu regulile stabilite, transpoziția Cope (transformare sigmatropică de ordin [3,3]) are loc la simpla încălzire a substraturilor respective iar ruperea legăturii vechi are loc concomitent cu formarea noii legături.

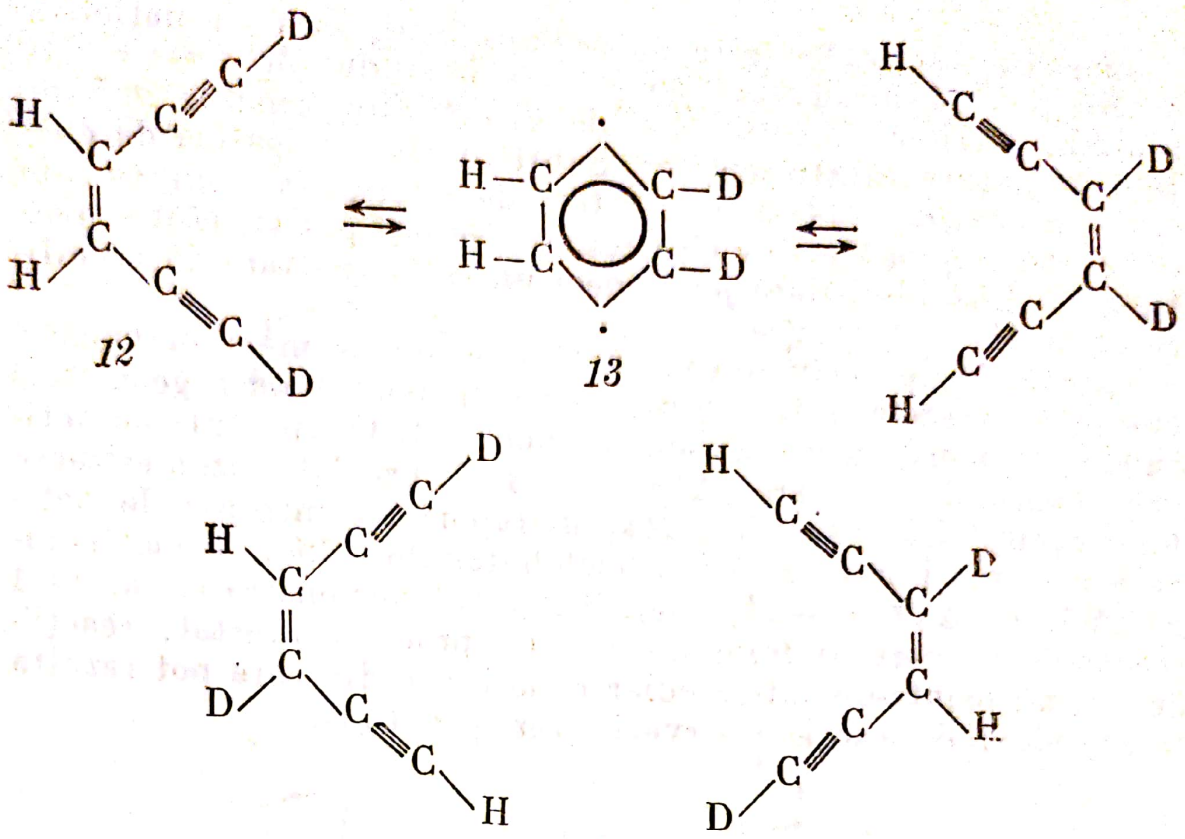
Din cele arătate rezultă o regulă mai simplă pentru definirea ordinului unei transformări sigmatropice. Ordinul $[i, j]$ al unei transformări sigmatropice este determinat de numărul atomilor i și j care constituie fragmentele radicalice care se întrepătrund în starea de tranziție. Evident, aceste fragmente pot fi constituite dintr-un singur atom și un radical conjugat (transformări sigmatropice de ordin $[1, j]$, sau pot fi constituite din doi radicali polienici conjugați diferiți sau de același tip (transformări sigmatropice de ordin $[i, j]$ cu $i, j > 1$).

Migrările de hidrogen [1,3] nu au fost observate termic decît în prezență de catalizatori (deci reacții în trepte). S-au observat în schimb migrări de hidrogen [1,3] în condiții fotochimice[15]. Aceste migrări decurg fotochimic suprafacial, migrare posibilă din punct de vedere geometric. Migrările de hidrogen [1,5] trebuie să decurgă termic suprafacial.

Izomerizările de valență care implică migrări de hidrogen nu decurg întotdeauna prin mecanisme sincrone de reacție. Astfel, la încălzirea derivatului acetilenic *12*, atomii de deuteriu se repartizează perfect între pozițiile acetilenice și pozițiile vinilice. Rezultatul este în acord cu formarea intermediară a 1,4-dehidrobenzenului, a cărui structură cea mai probabilă este structura diradicalică *13*[16]

[15] W. G. DAUBEN și W. T. WIPKE, în „Pure Appl. Chem.", *9* 539 (1964).
[16] R. R. JONES și R. G. BERGMAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *94*, 660 (1972)

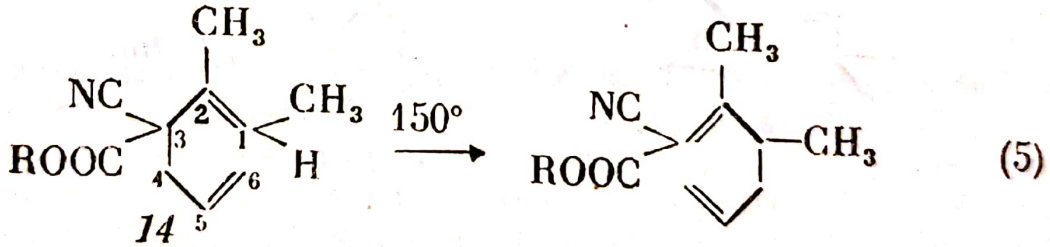
Scanned with OKEN Scanner



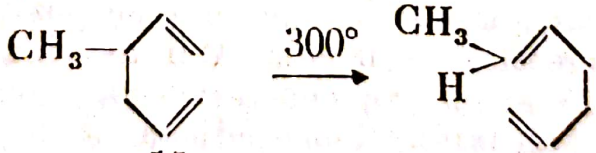
12 13

2.2. TRANSPOZIȚIA COPE

Cope și col.[17-19] au constatat că derivații dialilici substituiți, la simplă încălzire în absența catalizatorilor, suferă o rearanjare a scheletului inițial:



14 (5)



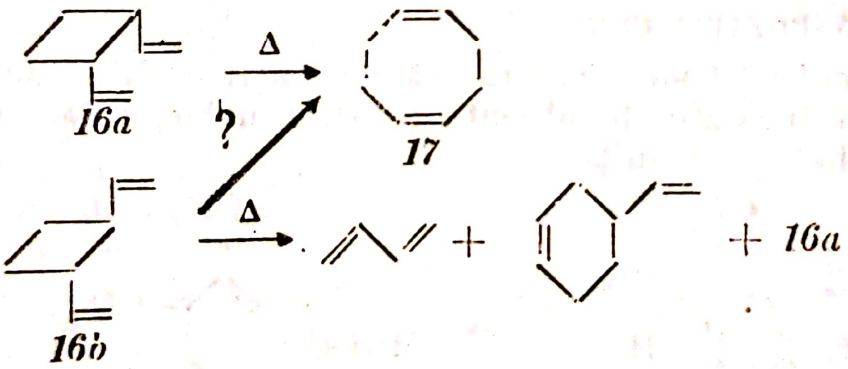
15 (6)

[17] A. C. COPE și E. M. HARDY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62*, 441 (1940).
[18] H. LEVY și A. C. COPE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *66*, 1684 (1944).
[19] E. G. FOSTER, A. C. COPE și F. DANIELS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *69*, 1893 (1947).

Scanned with OKEN Scanner

Cinetica reacției[19,20] este de ordinul întîi, forma ecuației de viteză nefiind influențată de natura mediului de reacție. În schimb, mărimea constantelor de viteză este sensibil influențată de natura substituenților. Substituenții atrăgători de electroni în poziția 3 (*14*) măresc viteza de reacție, în timp ce substituenții respingători de electroni în aceeași poziție (*15*) o încetinesc[19]. Efectele polare joacă deci un rol important în stabilizarea stării de tranziție.

Entropiile de activare au valori negative mari în valoare absolută. Aceasta indică o stare de tranziție avînd o geometrie rigidă, în acord cu un mecanism concertat. O entropie de activare anormal de mare ($\Delta S^{\neq} = -1{,}2$) prezintă izomerizarea *trans*-divinilciclobutanului, *16b*, în raport cu entropia de activare a izomerizării *cis*- divinilciclobutanului, *16a*, la cicloctadienă-1,5[21] ($\Delta S^{\neq} = -11{,}7$ ue). S-a putut demonstra că această reacție a izomerului *trans* nu este un proces concertat, reacția decurgînd printr-un intermediar diradicalic din care pot rezulta toți produșii de reacție observați (vezi și p. 674).



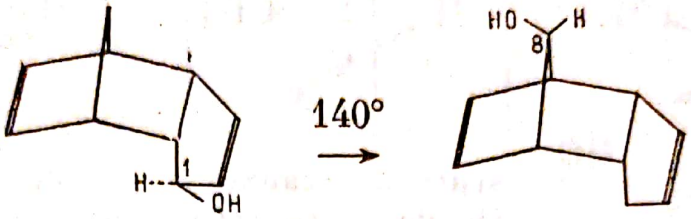
Rigiditatea stării de tranziție a unei transpoziții Cope este demonstrată de stereochimia izomerizării α- și β-1-hidroxidiciclopentadienelor *18* și *19*. Se constată[22] că izomerul α (*18*) dă naștere la *sin*- 8-hidroxidiciclopentadiena *20*, în timp ce izo-

[20] G. R. ALDRIGE și G. W. MURPHY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 1158 (1951).

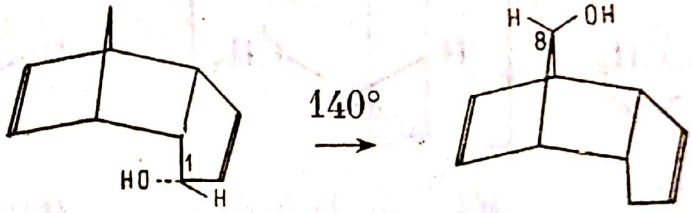
[21] G. S. HAMMOND și C. D. DE BOER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 899 (1964).

[22] R. B. WOODWARD și T. J. KATZ, în „Tetrahedron", *5*, 70 (1959).

merul β (*19*) formează numai *anti*-8-hidroxidiciclopentadiena *21*. Mai mult, dacă se pornește de la compuși optic activi, activitatea optică se păstrează.



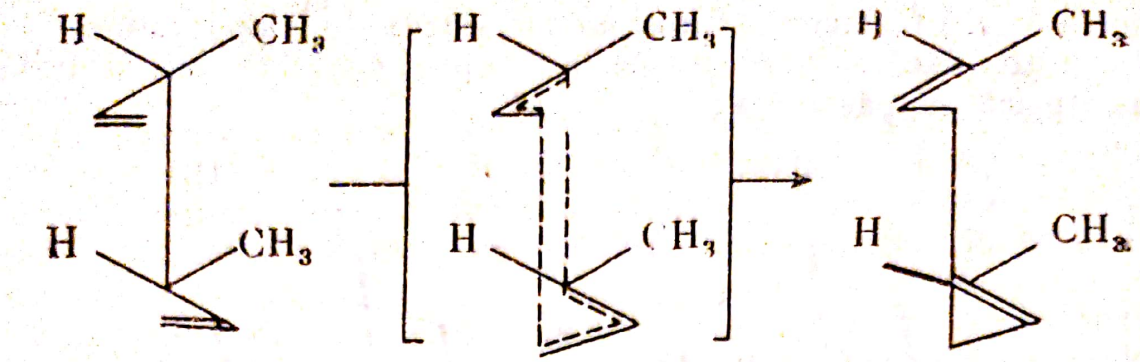
18 *20*



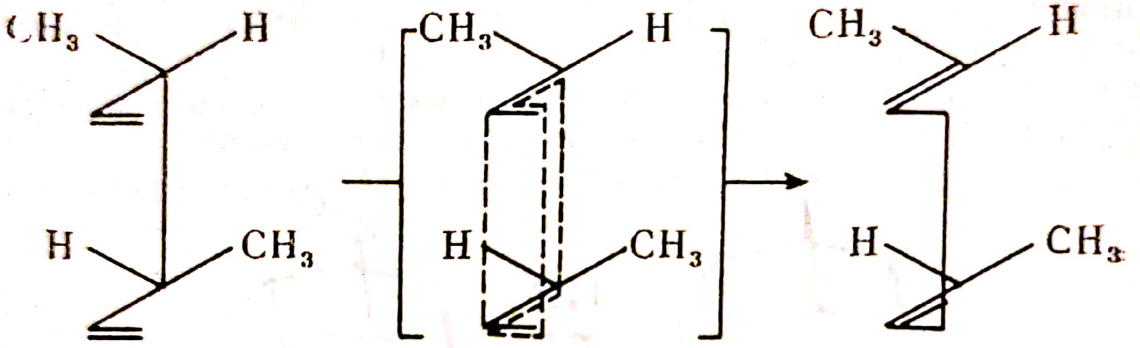
19 *21*

Transpoziția Cope concertată ar putea fi o reacție de patru centri sau o reacție de șase centri. Doering și Roth[23] au putut demonstra că în cazul celor doi izomeri, *mezo* și *D*, *L* ai 3,4-dimetilhexadienei-1,5, are loc o reacție de patru centri. În acord cu acest mecanism, izomerul *mezo* încălzit la 225° dă 99,7% *cis-trans*-1,6-dimetilhexadiena-1,5, în timp ce izomerul *D*, *L* formează un amestec de dimetilhexadiene-1,5 din care izomerul *trans-trans* reprezintă 90%, iar izomerul *cis-cis* 10%. Dacă reacția ar fi de șase centri, tipul produșilor rezultați din cele două diene ar fi trebuit să fie inversat. Pentru simplicitate se formulează mai jos formarea *cis-trans*-dimetilhexadienei în ipotezele unor reacții de patru centri și de șase centri:

[23] W. von E. DOERING și W. R. ROTH, în „Tetrahedron", *18*, 67 (1962).



mezo stare de tranziție de 4 centri *cis-trans*



D,L stare de tranziție de 6 centri *trans-cis*

Rezultatele experimentale confirmă deci: monomolecularitatea reacției, natura concertată a procesului și geometria stării de tranziție.

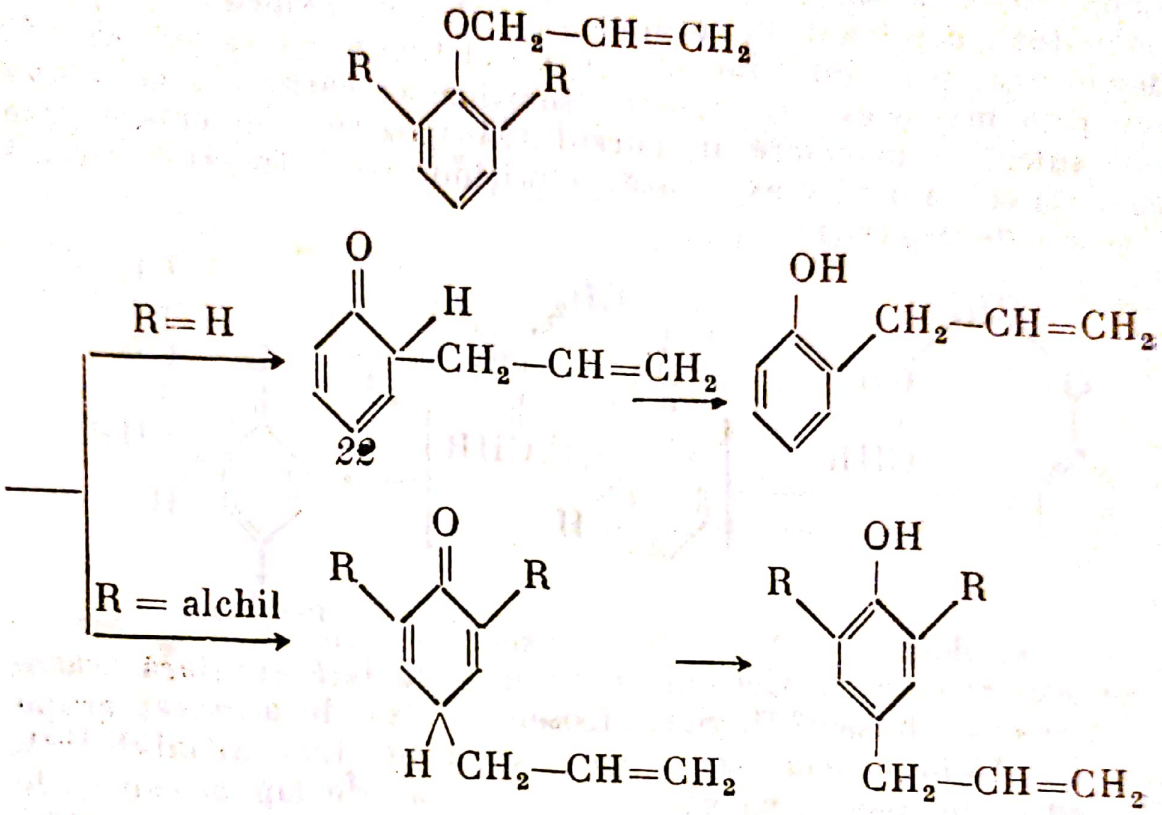
2.3. TRANSPOZIȚIA CLAISEN

La încălzirea eterilor alilici ai fenolilor, în absența catalizatorilor sau a inițiatorilor de reacție radicalică, are loc o migrare a grupei alilice la nucleu[24]. După cum migrarea a avut loc în poziția *orto* sau *para*, transpoziția poartă denumirea de transpoziție *orto*-Claisen sau transpoziție *para*-Claisen[10,25]. Ultima

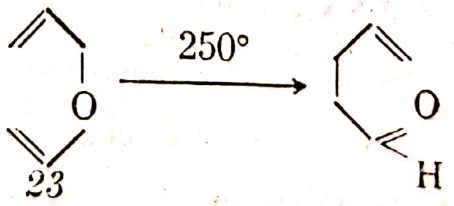
[24] L. CLAISEN, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *45*, 3157 (1912).
[25] D. S. TARBELL, în „Org. Reactions", *2*, 1 (1944).

Scanned with OKEN Scanner

dintre aceste reacţii este întîlnită la eterii alilici în care cele două poziţii *orto* sînt ocupate cu substituenţi.



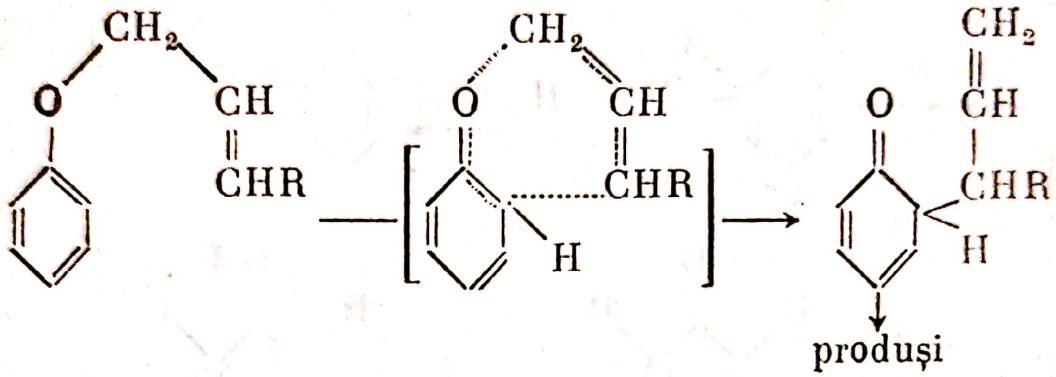
Transpoziţia Claisen este înrudită cu transpoziţia Cope, deosebirea faţă de aceasta constînd în înlocuirea unui atom de carbon din sistemul dialilic cu un atom de oxigen. Rearanjarea termică a eterului vinilic *23*[26] demonstrează pregnant asemănarea dintre cele două reacţii de transpoziţie:



Transpoziţia *orto*-Claisen este în realitate o succesiune de două reacţii, dintre care numai prima este o transformare sigmatropică. Ultima reacţie, izomerizarea intermediarului ciclohexadienonic *22* în alilfenolul respectiv, este o transformare proto-

[26] E. VOGEL, în „Angew. Chem.", *74*, 829 (1962).

tropică rapidă care trebuie să influenţeze puţin procesul global. Transpoziţia Claisen prezintă aceleaşi trăsături ca şi reacţia Cope: cinetică de ordinul întîi[27,28,29], o influenţă minoră a polarităţii dizolvantului asupra vitezelor de reacţie. S-a putut demonstra, prin introducerea de substituenţi în restul alilic[30] sau prin marcarea izotopică a atomilor de carbon[31], că grupa alil suferă o inversare în cursul transpoziţiei, inversare care poate fi cel mai bine explicată, admiţîndu-se o structură ciclică a stării de tranziţie:

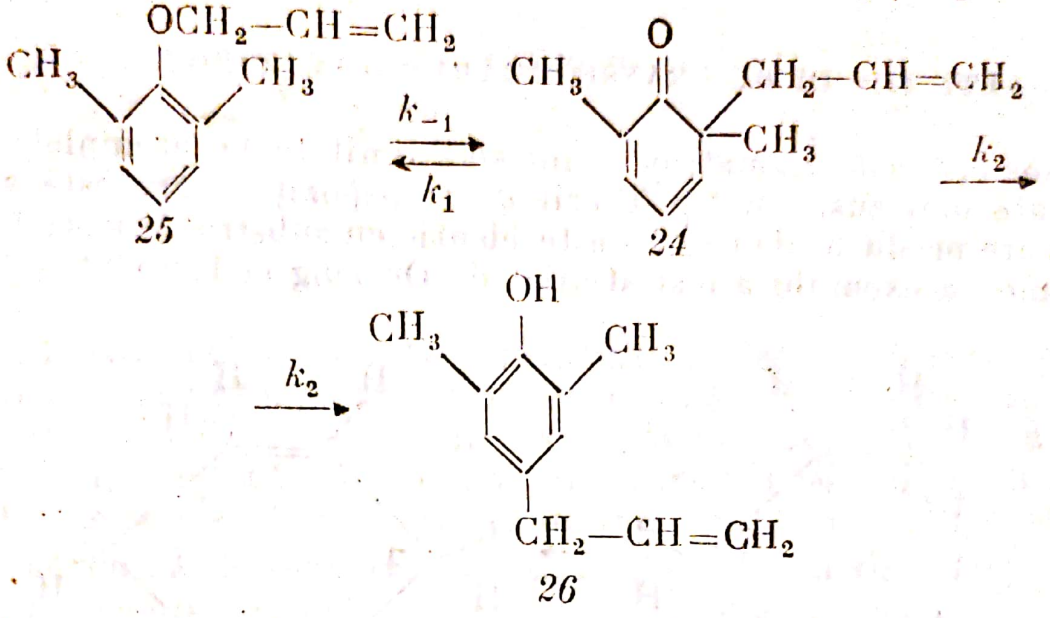


Transpoziţia *para*- Claisen prezintă o cinetică similară transpoziţiei *orto*-Claisen[32,33]. Spre deosebire însă de aceasta, grupa alil migrată în poziţia *para* îşi păstrează geometria iniţială[31,32,34]. S-a putut demonstra că ciclohexadienonele de tip *22* sînt de asemenea intermediari şi în transpoziţia *para*-Claisen. Astfel Curtin şi Crawford[35] au reuşit să prepare ciclohexadienona *24* pe care au supus-o apoi unei izomerizări termice. Se formează

[27] D. S. TARBELL şi J. F. KINCAID, în „J. Amer. Chem. Soc.", *62*, 728 (1940).
[28] W. N. WHITE, D. GWYNN, R. SCHLETT, C. GIRARD şi W. FIFE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 3271 (1958).
[29] H. L. GOERING şi R. R. JACOBSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 3277 (1958).
[30] W. M. LAUER şi R. M. LEEKLEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 3043 (1939).
[31] W. HAEGELE şi H. SCHMID, în „Helv. Chim. Acta", *41*, 657 (1958).
[32] S. J. RHOADS şi R. L. CRECELIUS în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 5057 (1955).
[33] J. F. KINCAID şi D. S. TARBELL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *61*, 3085 (1939).
[34] S. J. RHOADS, R. RAULINS şi R. REYNOLDS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *75*, 2531 (1933).
[35] D. Y. CURTIN şi R. J. CRAWFORD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *79*, 3156 (1957).

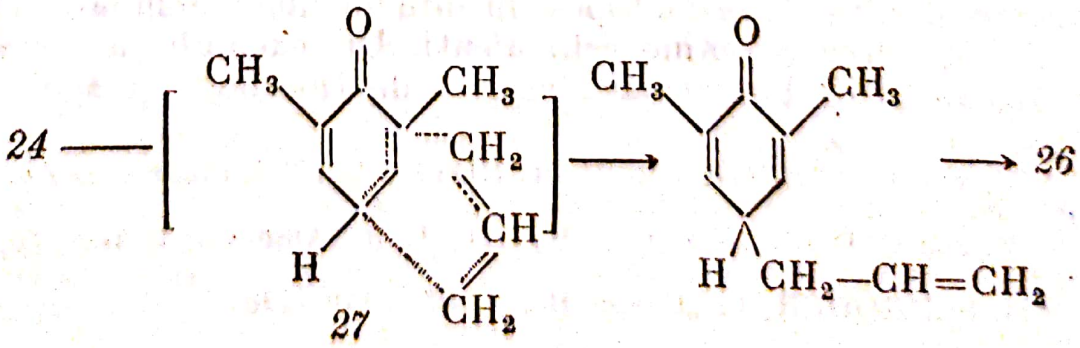
Scanned with OKEN Scanner

eterul fenolic *25*, alături de fenolul *p*-substituit *26* printr-o reacție de ordinul întîi. Din raportul produșilor formați și din viteza globală s-au putut aprecia constantele de viteză k_1 și k_2.



25 *24* *26*

Acest rezultat demonstrează pe de o parte că ciclohexadienona este un intermediar de reacție și în transpoziția *para*-Claisen, iar pe de altă parte că transpoziția *orto*-Claisen este reversibilă. Mai mult, din faptul că raportul k_1/k_2 nu depinde de temperatură, se deduce că stările de tranziție în formarea lui *25* și *26* sînt similare. Ținînd seama și de faptul că în procesul global al unei transpoziții *para*-Claisen, de exemplu *25* → *26*, grupa alil nu suferă inversare, din faptul că transformarea unui eter alilic al fenolului în intermediar ciclohexadienonic are loc cu inversarea grupei alilice, urmează că și transformarea acesteia în *p*-alilfenol trebuie să decurgă cu inversarea grupei alilice. În consecință, starea de tranziție a transformării lui *24* în *26* va fi cel mai bine redată prin *27*; reacția este de data aceasta perfect analoagă transpoziției Cope:

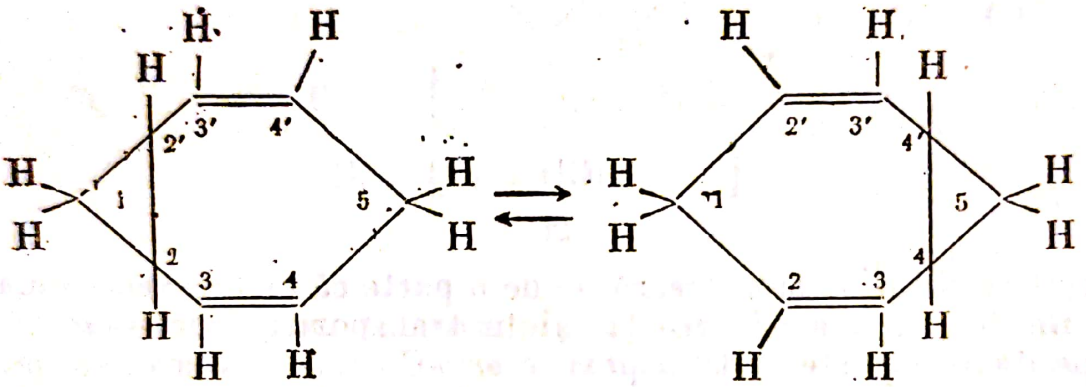


27

Transpoziţia *para*-Claisen este deci o succesiune a unei transpoziţii *orto*-Claisen, transpoziţii Cope şi transformări prototropice.

2.4. ALTE TIPURI DE TRANSFORMĂRI SIGMATROPICE

Transformările sigmatropice nu sînt limitate la exemplele discutate mai sus. Un tip diferit de transpoziţie Cope este acela în care produsul de reacţie este identic cu substratul iniţial. Un asemenea exemplu a fost studiat de Doering şi Roth[36,37]:

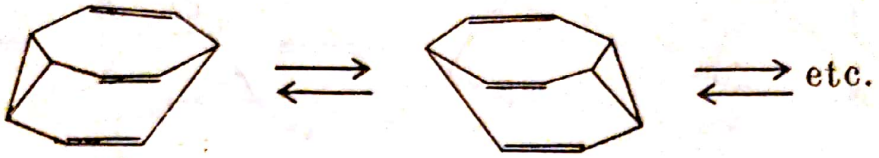


(7)

Transpoziţiile de acest tip sînt cunoscute sub denumirea de *transpoziţii degenerate*,[37] iar moleculele care suferă asemenea reacţii se numesc *molecule fluctuante*. Evident că transpoziţiile degenerate nu pot fi distinse prin mijloace chimice obişnuite. Echilibrele de tip (7) pot fi însă uşor observate cu ajutorul spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară. Într-adevăr, la temperaturi joase la care echilibrul (7) nu este suficient de rapid, atomii de hidrogen din poziţiile 1, 2, 3, 4 şi 5 sînt uşor de recunoscut în spectru. Cu creşterea temperaturii, procesul devenind rapid, semnalele corespunzătoare protonilor din 1 şi 5, respectiv din 2 şi 4, se contopesc în cîte un singur semnal, hidrogenii respectivi devenind echivalenţi. Un exemplu de acelaşi tip îl constituie bulvalena[38], prezisă de Doering[37] şi apoi sin-

[36] W. von E. DOERING şi W. R. ROTH, în „Tetrahedron", *19*, 715 (1963).
[37] W. von E. DOERING şi W. R. ROTH, în „Angew. Chem.", *75*, 27 (1963).
[38] G. SCHRŐDER, în „Chem. Ber.", *97*, 3140 (1964).

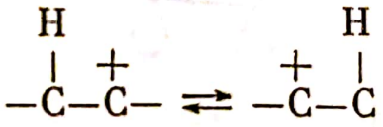
tetizată de Schröder pe de o parte[38,39] și de Doering[40] pe de altă parte:



28

În bulvalenă se constată echivalența perfectă a tuturor grupelor CH (la 120°). Numărul de transformări degenerate posibile în sistemul bulvalenic este imens, 10!/3 = 1 209 800. În bulvalenă deci, legăturile dintre diversele grupe CH practic nu există, fapt sugerat de altfel și de denumirea dată acestei substanțe*.

Transformările sigmatropice pot interveni și în sisteme ionice. Cel mai simplu exemplu este migrarea 1,2 a unui ion de hidrură într-un ion de carbeniu, migrare suprafacială:



Un exemplu ceva mai complicat îl constituie cationul de hexametilbiciclo [3.1.0] hexenil *29*[41]. În spectrul RMN al acestui cation la temperaturi sub —100°, grupele metil ale cationului își păstrează individualitatea. Cu creșterea temperaturii semnalele acestor grupe se contopesc într-un singur semnal,

* În engleza americană *bull* înseamnă ceva care nu există, nu este adevărat. „Bulvalenă" ar fi deci substanța în care valențele nu există, nu sînt adevărate.

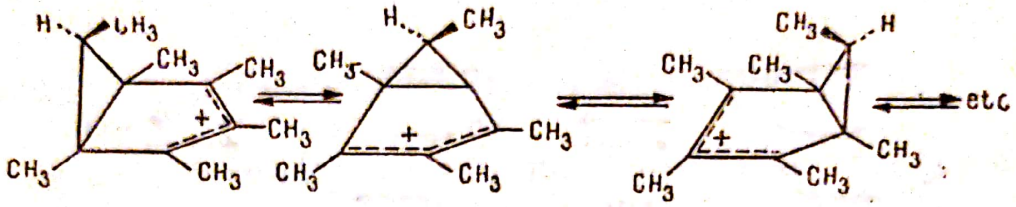
[39] R. MERÉNYI, J. F. M. OTT și G. SCHRÖDER, în „Chem.Ber.", *97*, 3150 (1964); G. SCHRÖDER și J. F. M. OTT, în „Angew. Chem.", *79*, 458 (1967).

[40] W. von E. DOERING și J. W. ROSENTHAL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2078 (1966).

[41] R. F. CHILDS și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 7146 (1968).

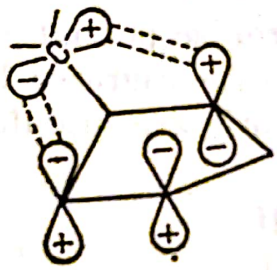
Scanned with OKEN Scanner

ceea ce indică o succesiune de transformări degenerate ale cationului:



29a *29b* *29c*

După cum se vede, izomerizarea *29a* ⇌ *29b* este o transformare sigmatropică de ordin [1,4], transformarea decurgînd suprafacial, starea de tranziție corespunzătoare fiind redată prin structura de mai jos:



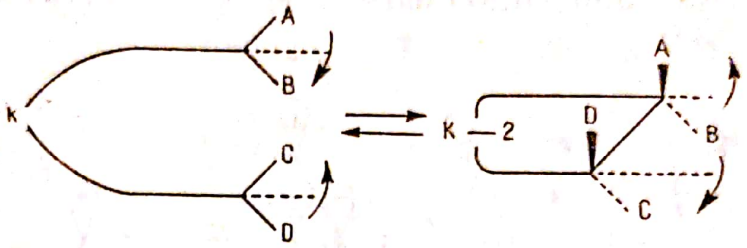
3. TRANSFORMĂRI ELECTROCICLICE ($\pi \longrightarrow \sigma$)

3.1. MECANISM ELECTRONIC

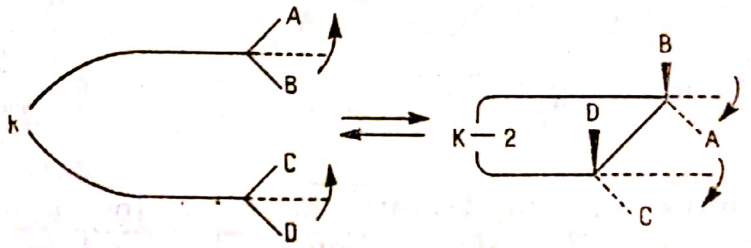
Se numește transformare electrociclică închiderea reversibilă a unui ciclu la capetele unui sistem polienic conținînd k electroni π. Procesele electrociclice decurg concertat și în consecință stereospecific. Stereochimia unei transformări electrociclice depinde de mecanismul prin care are loc ciclizarea. Dacă în momentul ciclizării capetele sistemului se rotesc în sensuri diferite (8), procesul se numește *disrotatoriu*. Dacă rotirea are loc în

Scanned with OKEN Scanner

același sens (9), procesul se numește *conrotatoriu*. Stereochimia produșilor obținuți în cele două procese (8) și (9) va fi, evident, diferită:



(8)



(9)

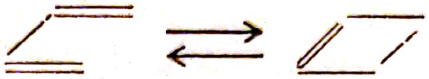
Procesul disrotatoriu poate decurge la rîndul său disrotatoriu *spre înăuntru* sau disrotatoriu *spre în afară*. În mod similar transformarea conrotatorie poate fi *spre dreapta* sau *spre stînga*. Procesele fiind reversibile, deschiderea electrociclică va fi un proces de același tip cu închiderea (disrotatoriu sau conrotatoriu), în care însă sensul de rotire se inversează. Astfel în reacția reversibilă (8), ciclizarea este un proces disrotatoriu spre înăuntru iar deschiderea ciclului — un proces disrotatoriu spre în afară.

Stereochimia unui proces electrociclic depinde de simetria orbitalilor moleculari implicați în transformare[42,44]. Acești orbitali vor fi în cazul unui proces orbitalul molecular ocupat superior, iar în cazul unui proces fotochimic — orbitalul mole-

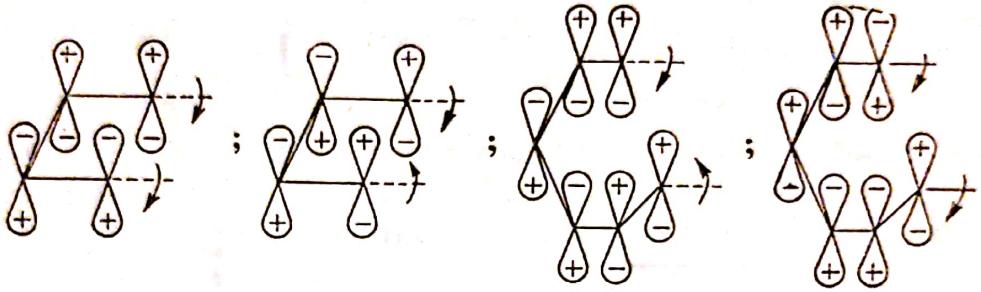
[42] Prima observație în acest sens a fost făcută de prof. L. J. OOSTEROFF (Leiden) citat de Havinga[43].

[43] E. HAVINGA și J. L. M. A. SCHLATMANN, în „Tetrahedron", *16*, 146 (1961).

cular vacant inferior. Să considerăm transformarea elecrociclică a butadienei:



Cei doi orbitali moleculari care interesează vor avea simetriile *30*, respectiv *31*:



30 *31* *32* *33*

Pentru a se putea cicliza, trebuie să aibă loc o acoperire a orbitalilor *p* ai atomilor de carbon de la capetele sistemului. Această acoperire nu se poate realiza decît dacă se acoperă lobi de același semn. În cazul în care procesul este termic, capetele sistemului *30* trebuie să sufere o rotație în același sens, transformarea electrociclică va fi deci conrotatorie. Dacă procesul decurge fotochimic, lobii pozitivi de la capetele orbitalului molecular *31* trebuie să se rotească în sensuri diferite, transformarea va fi disrotatorie. Procesul concertat decurge deci termic conrotatoriu iar fotochimic disrotatoriu.

La hexatriena-1,3,5 transformarea electrociclică va avea loc termic disrotatoriu (*32*), iar fotochimic conrotatoriu (*33*):

Se ajunge astfel la următoarea regulă[44,45]: o transformare electrociclică va decurge termic disrotatoriu și fotochimic conrotatoriu, dacă numărul de electroni π ai sistemului este $(4n + 2)$; dacă numărul de electroni este $4n$ procesul va decurge termic conrotatoriu și fotochimic disrotatoriu; n este un număr întreg ce poate lua valorile 0, 1,2 etc.

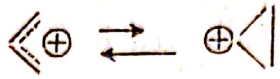
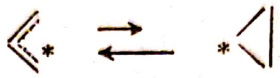
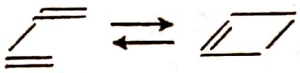
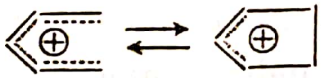
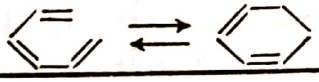
[44] R. B. WOODWARD și R. HOFFMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 395 (1965).

[45] H. C. LONGUET-HIGGINS și E. W. ABRAHAMSON, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 2045 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL XI. 2

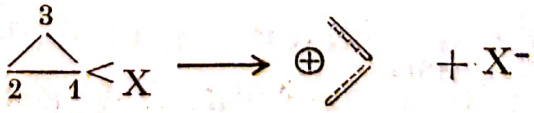
Transformări electrociclice

Nr. de electroni	Denumirea transformării electrociclice	Exemple de reacție	Tipul transformării termic	Tipul transformării fotochimic
2	1—3		disrotatoriu	conrotatoriu
4	1—3		conrotatoriu	disrotatoriu
		* radical sau anion		
	1—4		conrotatoriu	disrotatoriu
	1—5		conrotatoriu	disrotatoriu
6	1—6		disrotatoriu	conrotatoriu

În tabelul XI.2 sînt trecute principalele transformări electrociclice, indicîndu-se pentru fiecare tipul de transformare. Se vede din acest tabel că substraturile care suferă o transformare electrociclică pot fi molecule neutre, ioni, radicali liberi.

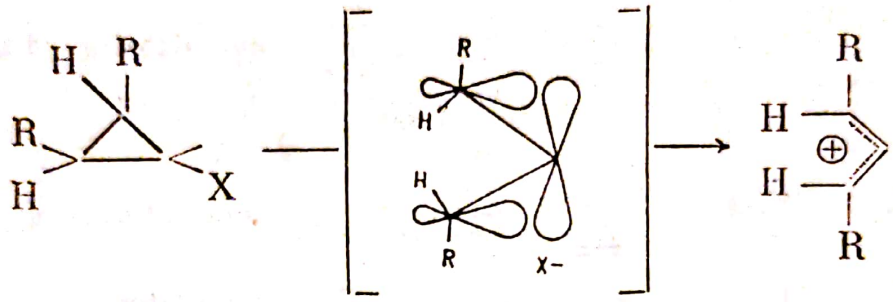
3.2. TRANSFORMĂRI ELECTROCICLICE 1-3 ŞI 1-5

Cea mai simplă transformare electrociclică este închiderea reversibilă a unui cation alilic. Energetic, formarea unui cation ciclopropilic dintr-un cation alilic trebuie să fie defavorizată; în schimb, deschiderea unui cation ciclopropilic într-un cation alilic este energetic favorizată. Exemplele cunoscute de transformări electrociclice 1—3 sînt reacții de deschidere de ciclu. Woodward și Hoffmann[44] au arătat că în solvoliza derivaților de ciclopropil, *34*, ionizarea unimoleculară și deschiderea de ciclu pot decurge sincron, procesul fiind disrotatoriu:

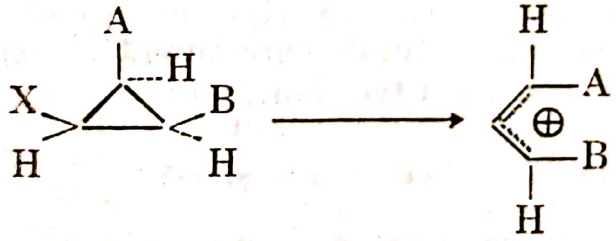


34

În acord cu această presupunere, DePuy și col.[46,47] au arătat că substituenții aril în poziția 2 din *34* produc o accelerare a vitezei de solvoliză a acestor derivați. Cum efectul inductiv al grupelor aril ar fi trebuit să producă o scădere a vitezelor de reacție (vezi p. 144) se deduce de aici că transformarea electrociclică asistă ionizarea. Pentru aceasta este necesar ca orbitalii σ ai legăturii C_2—C_3 care se rupe să se întrepătrundă cu lobul orbitalului *p* care se dezvoltă la C_1.

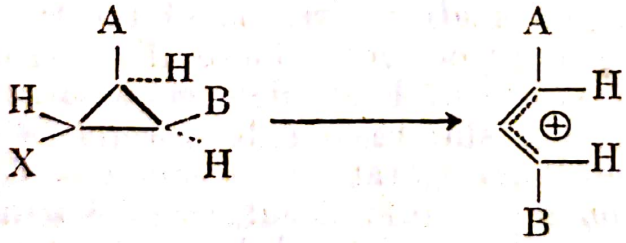


Acest gen de întrepătrundere impune o anumită stereochimie a desfacerii inelului de trei atomi[44]; la derivații *cis*- disubstituiți *35* deschiderea va fi disrotatorie spre înăuntru, iar la derivații *trans 36*, deschiderea este disrotatorie spre în afară.



(10)

35



(11)

36

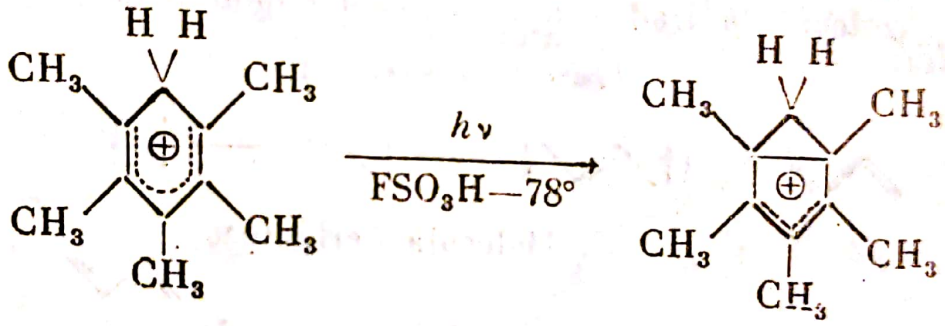
[46] C. H. De PUY, L. G. SCHNACK și J. W. HAUSSER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3343 (1966).

[47] C. H. De PUY, L. G. SCHNACK, J. W. HAUSSER și W. WIEDEMANN în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4006 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

Aceste previziuni au fost amplu argumentate de lucrări ulterioare[48,49]. Într-adevăr, dacă A și B sînt grupe voluminoase, viteza de solvoliză a derivaților *36* trebuie să fie mult mai mare decît a derivaților *35*, fapt confirmat de experiență[49]. Dacă A și B formează împreună un ciclu mediu, procesul disrotatoriu spre în afară (11) nu este posibil, singurul proces posibil este procesul (10). Și acest fapt este demonstrat de experiență[48].

O altă transformare electrociclică a unui sistem ionic este transformarea 1—5. Spre deosebire de transformarea electrociclică 1—3, transformarea 1—5 este disrotatorie în condiții fotochimice și conrotatorie termic. Rezultă de aici că într-un sistem polienic ciclic, singurul proces concertat care poate avea loc este un proces fotochimic. În acord cu aceasta, Winstein și Childs[41-50] au găsit că iradierea cationilor de ciclohexadieniliu duce la formarea de cationi de biciclo [3,1,0] hexeniliu. Cationii de ciclohexadieniliu stabili nu suferă la încălzire această transformare[51].



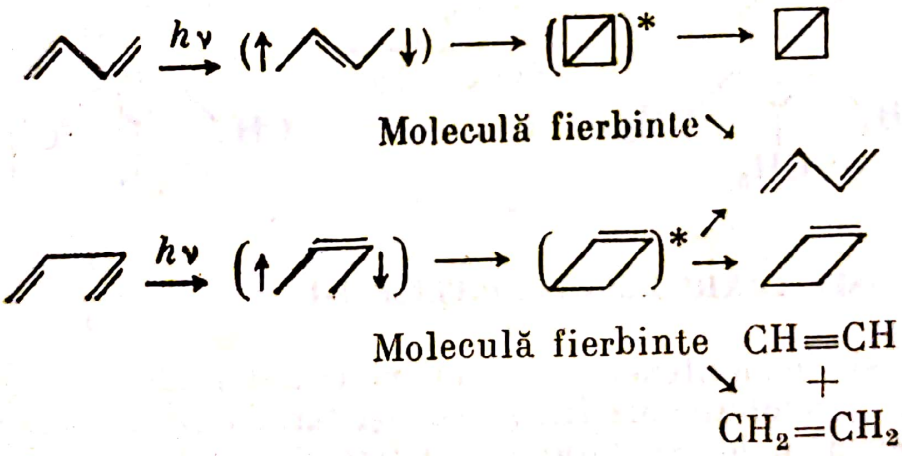
3.3. TRANSFORMĂRI ELECTROCICLICE 1-4

Dienele și ciclobutenele pot suferi transformări electrociclice între ele. Ciclobutenele fiind produși termodinamic instabili în raport cu dienele, procesul de ciclizare nu este de așteptat să fie observat termic. Pe de altă parte, dienele absorbind la lun-

[48] S. J. CRISTOL, R. M. SEQUEIRA și C. H. De PUY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4007 (1965).
[49] P. von R. SCHLEYER, G. W. van DINE, U. SCHÖLLKOPF și J. PAUST, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2868 (1966).
[50] R. F. CHILDS, M. SAKAI și S. WINSTEIN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 7144 (1968).
[51] W. von E. DOERING și col., în „Tetrahedron", *4*, 178 (1958).

gimi de undă mult mai mari decît alchenele simple, este posibil ca în condiţii experimentale normale, ciclizarea fotochimică a dienelor să decurgă ireversibil.

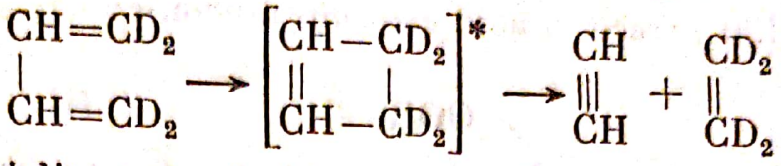
Cea mai simplă transformare electrociclică 1—4 este transformarea butadienei în ciclobutenă. La iradierea directă a butadienei rezultă etilenă, acetilenă, 1-butenă, metilalenă, hidrogen şi polimeri[52,53]. Randamentele cuantice în etilenă şi acetilenă scad odată cu creşterea presiunii de lucru[54]. Se trage de aici concluzia că în procesul fotochimic iau naştere iniţial izomeri de valenţă ai butadienei sub formă de molecule fierbinţi, aceste molecule descompunîndu-se apoi fie în etilenă şi acetilenă, fie într-o moleculă fierbinte de butadienă care apoi se polimerizează. Mărimea presiunii de lucru ar trebui să favorizeze decăderile termice din stările vibratorii superioare, permiţînd astfel izolarea şi identificarea acestor izomeri. Într-adevăr, Srinivasan, lucrînd în soluţie (deci presiune infinită în raport cu faza gazoasă), izolează la iradierea butadienei ciclobutenă şi biciclobutan[54,55]:



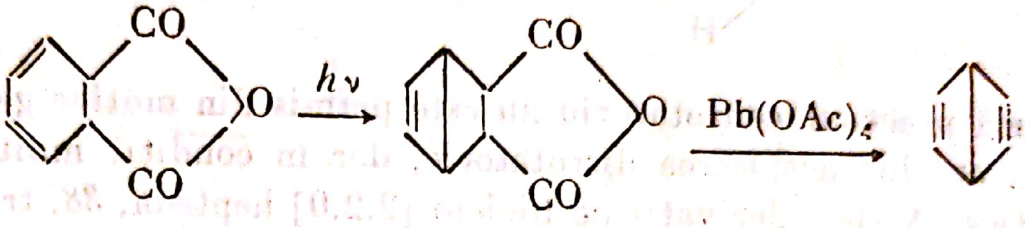
Faptul că etilena şi acetilena provin în cea mai mare parte dintr-o moleculă fierbinte de ciclobutenă a putut fi demonstrat

[52] J. COLLIN şi F. P. LOSSING, în „Can. J. Chem.“, *35*, 778 (1957).
[53] R. SRINIVASAN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *82*, 5063 (1960).
[54] R. SRINIVASAN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *85*, 4045 (1963).
[55] R. SRINIVASAN şi K. A. HILL, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *88*, 3765 (1966).

ulterior[56] prin iradierea 1,1,4,4-tetradeuterobutadienei. Deuteriul inițial este regăsit în etilenă și nu în acetilenă:

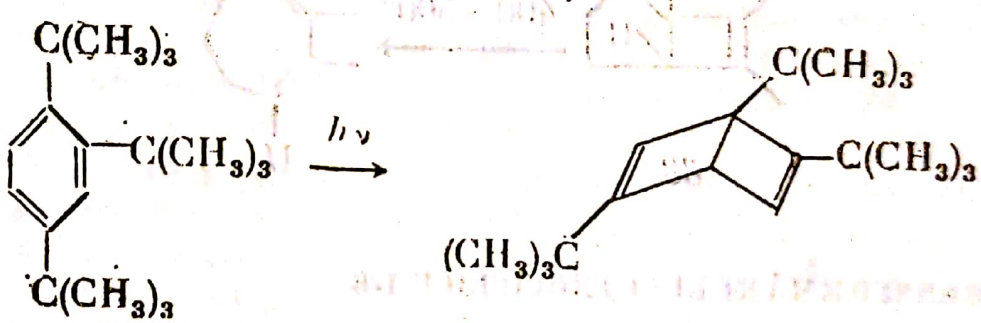


Dienele ciclice pot suferi transformări electrociclice similare[57]. Este interesantă obținerea benzenului Dewar, *37*, obținut de van Tamelen și col.[58,59] prin reacțiile:



37

Formarea derivaților de benzen Dewar, direct prin iradierea derivaților aromatici, în ciuda energiei de conjugare mare a derivaților aromatici, reușește la derivații *orto-* disubstituiți cu grupe voluminoase[60,60a]. Prin transformare în benzen Dewar, repulsia dintre aceste grupe este micșorată.

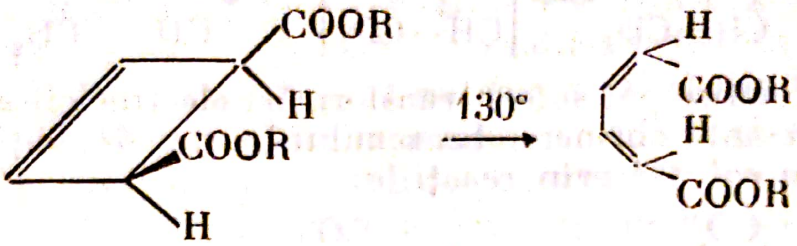


Desfacerile electrociclice reversibile au fost studiate termic. Regula Woodward-Hoffmann prevede ca aceste procese să de-

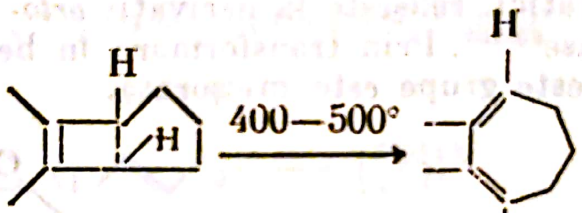
[56] J. HALLER și R. SRINIVASAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 3694 (1966).
[57] R. SRINIVASAN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 4141 (1962).
[58] E. E. van TAMELEN, și S. P. PAPPAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *85*, 3297 (1963).
[59] E. E. van TAMELEN și S. P. PAPPAS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 3789 (1962).
[60] K. E. WILZBACH și L. L. KAPLAN, în „J. Amer. Chem. Soc."; *87*, 4004 (1965).
[60a] E. E. van TAMELEN, S. P. PAPPAS și K. L. KIRK, în „J. Amer. Chem. Soc.", *93*, 6092 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

curgă conrotatoriu, în acord cu rezultatele experimentale observate de Vogel[61,62]. Astfel, acidul 2,3-ciclobutendicarboxilic, încălzit la 130°, trece în acid *cis-trans* muconic:



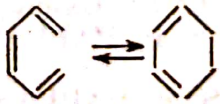
Dacă procesul conrotatoriu nu este permis din motive geometrice, are loc desfacerea disrotatorie, dar în condiţii mult mai drastice. Astfel, derivaţii de biciclo [2.2.0] heptenă, *38*, trec în cicloheptadienă printr-un proces disrotatoriu, reacţia avînd loc însă la 400—500°[63,64]:



38

3.4. TRANSFORMĂRI ELECTROCICLICE 1-6

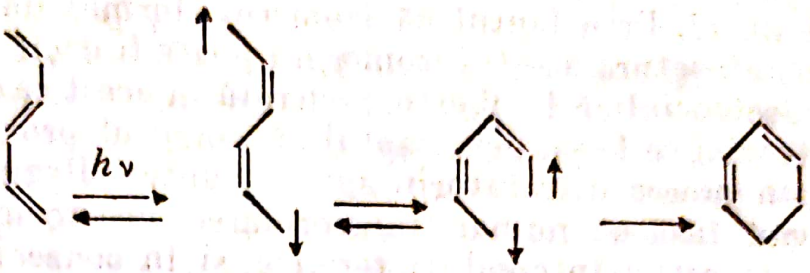
Transformarea electrociclică reversibilă 1—6 a hexatrienei-1,3,5 în ciclohexadiena-1,2 corespunzătoare (12) prezintă faţă de transformarea electrociclică 1—4 o serie de particularităţi.



(12)

[61] E. VOGEL, în „Angew. Chem.", *68*, 189 (1956).
[62] E. VOGEL, în „Liebigs Ann. Chem.", *615*, 14 (1958).
[63] W. G. DAUBEN şi R. L. CARGILL, în „Tetrahedron", *12*, 186 (1961).
[64] R. CRIEGEE şi H. FURRER, în „Chem. Ber.", *97*, 2949 (1964).

Una dintre aceste particularităţi priveşte geometria dublei legături centrale. Procesul nu este posibil decît dacă această legătură are o geometrie *cis*. În condiţii în care echilibrul *cis-trans* se poate produce cu uşurinţă (de ex. în condiţii fotochimice), geometria dublelor legături în triena iniţială nu contează.

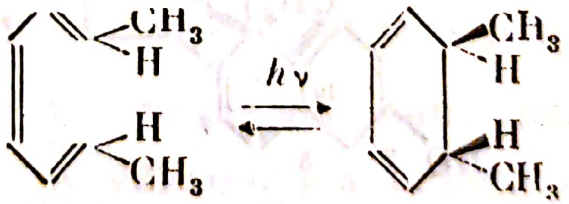


trans

O altă particularitate este legată de stabilităţile relative ale substratului şi produsului de reacţie. În acest caz, diferenţa de stabilitate fiind mică în raport cu cazul precedent, reacţia poate avea loc în condiţii termice în ambele sensuri ale echilibrului (12). Pe de altă parte triena şi diena absorbind la lungimi de undă apropiate, nu este posibil ca în condiţiile obişnuite de reacţie procesul fotochimic să fie dirijat într-un singur sens. Reacţia este reversibilă şi fotochimic.

Pe lîngă aceste particularităţi de ordin general trebuie menţionat şi faptul că atît triena, cît şi ciclohexadiena conţin un sistem de patru electroni π şi prin aceasta pot suferi şi o transformare electrociclică 1—4.

Echilibrul (12) este deplasat în general spre trienă atît în condiţii termice cît şi în condiţii fotochimice. Astfel, hexatriena *39*, în condiţii fotochimice, dă un amestec de echilibru în care diena formată reprezintă numai 5—10%[65]:

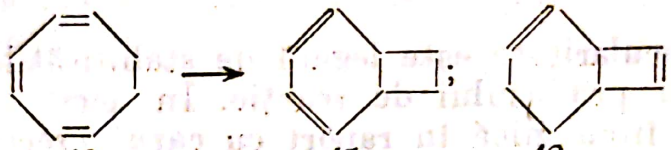


39

[65] J. MEINWALD şi P. H. MAZZOCHI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 2850 (1966).

Procesul decurge în ambele sensuri conrotatoriu, așa cum prevede regula Woodward-Hoffmann.

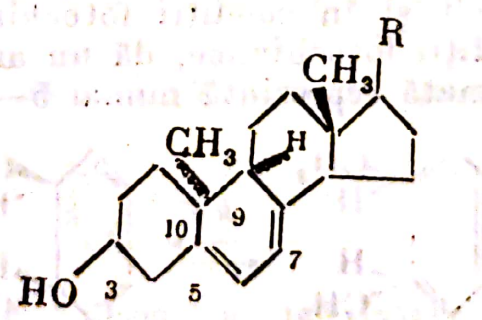
Ciclooctatriena *40*, o trienă ciclică, la încălzire înceată la 80° se transformă în parte în biciclo [4.2.0]octadiena *41*[66], acest compus la echilibru reprezentînd 15%. Ciclooctatriena *40* ar fi putut suferi și o transformare electrociclică 1—4 ducînd la compusul biciclic *42*. Prin faptul că izomerul format dă un aduct Diels-Alder, structura acestui izomer nu poate fi decît *41*. Transformarea electrociclică 1—6 este preferată în acest caz transformării electrociclice 1—4, prin faptul că singurul proces posibil în *40* este un proces disrotatoriu spre înăuntru. Regulile de selecție prevăd însă că numai transformarea electrociclică 1—6 poate decurge astfel în condiții termice, și în consecință *41* va fi produsul de reacție observat.



40 *41* *42*

Regulile Woodward-Hoffmann sînt însă amplu demonstrate în transformările electrociclice ale derivaților steroidici.

În seria sterolilor cu duble legături în pozițiile 5 și 7 pot exista patru izomeri diferind între ei prin orientarea grupei metil (C_{19}) de la atomul C_{10} și a atomului de hidrogen de la C_9 (*43*). Cele două grupe pot fi orientate *anti* ca în ergosterol (9αH, 10βCH_3) și lumisterol (9βH, 10αCH_3) sau *sin* ca în izopirocalciferol (9βH, 10βCH_3) și pirocalciferol (9αH, 10αCH_3).

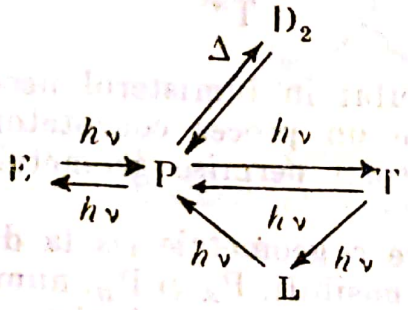


43

[66] A. C. COPE, A. C. HAVEN, Jr., F. L. RAMP și E. R. TRUMBULL, în „J. Amer. Chem. Soc.", *74*, 4867 (1952).

Ergosterolul la iradiere cu lumină ultravioletă formează un amestec conținînd ergosterol (E), lumisterol (L), precalciferol (P), tachisterol (T) și vitamină D_2[67]. S-a demonstrat[68-70] că, indiferent de la care dintre produșii de mai sus se pornește iradierea, se obține în final același amestec conținînd toți derivații menționați. Ergosterolul rezultă întotdeauna cu randamentele cuantice cele mai mici.

Havinga și col.,[68] iradiind un amestec de ergosterol radioactiv și precalciferol nemarcat izotopic, au constatat că dintre produșii izolați la sfîrșitul iradierii, precalciferolul este mai radioactiv decît tachisterolul și lumisterolul. Precalciferolul este deci produsul primar al reacției fotochimice. Din randamentele cuantice observate în funcție de condițiile de lucru, se ajunge la concluzia[69,70] că tachisterolul și lumisterolul provin din precalciferol și nu sînt intermediari esențiali în formarea vitaminei D_2. Se demonstrează de asemenea că aceasta din urmă este produsul unui proces termic și nu fotochimic. Havinga și col.[43] ajung astfel la următoarea schemă a proceselor chimice care au loc la iradierea ergosterolului:

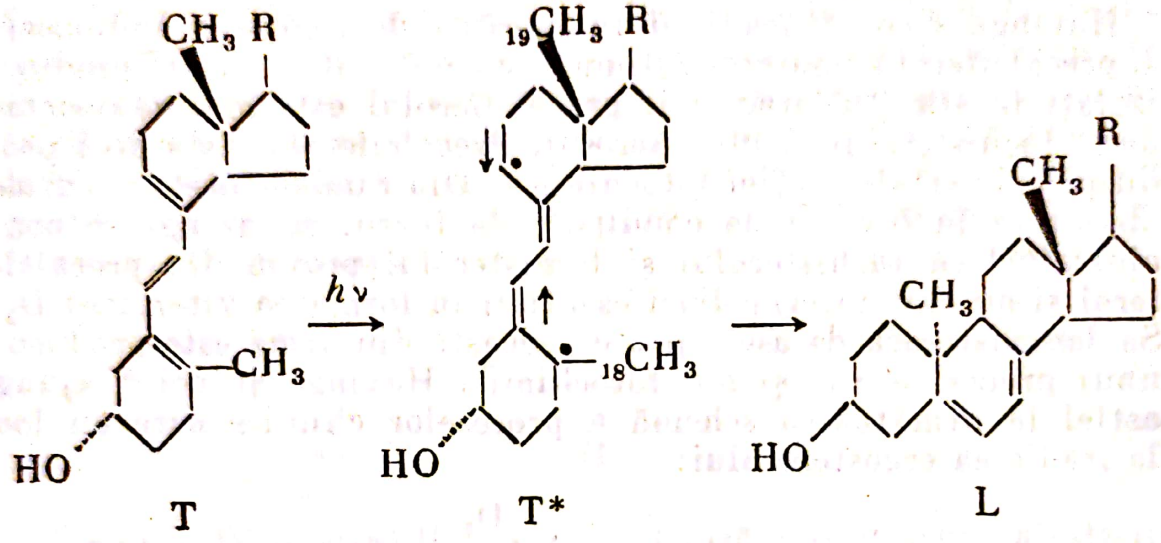


Interesant în această schemă este faptul că la ciclizarea precalciferolului (P) sau tachisterolului (T) nu rezultă decît steroli din seria *anti* (E, repsectiv L). Ciclizarea fotochimică a trienelor P și T trebuie să decurgă fotochimic conrotatoriu astfel că ergosterolul și lumisterolul sînt produși normali de reacție.

[67] A. WINDAUS, K. DIMROTH și W. BREGWISCH, în „Liebigs Ann. Chem.", *543*, 240 (1940).
[68] E. HAVINGA, A. VERLOOP și A. L. KOEVOET, în „Rec. Trav. Chim.", *75*, 371 (1956).
[69] M. P. RAPPOLD, P. WESTERHOF, K. H. HANNEWALD și J. A. KEVERLING-BUISMAN, în „Rec. Trav. Chim.", *77*, 241 (1958).
[70] M. P. RAPPOLD și E. HAVINGA, în „Rec. Trav. Chim.", *79*, 369 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

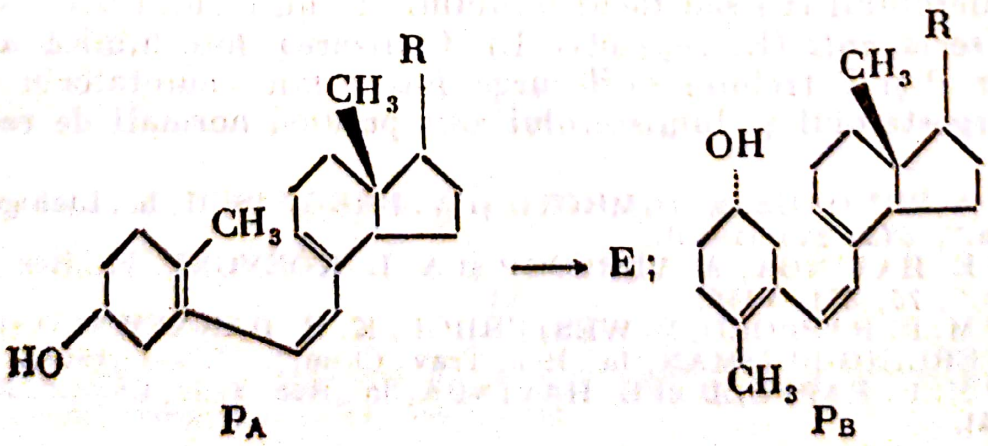
Ciudat apare faptul că precalciferolul formează numai ergosterol (reversibil), iar tachisterolul numai lumisterol (ireversibil). Tachisterolul fiind forma *trans* nu se poate cicliza direct. Forma excitată T* nu se poate cicliza decît prin rotirea în jurul legăturii C_6—C_7 în sensul arătat mai jos, deoarece altfel grupa metil C_{18} ar interfera cu grupa metil C_{19}. Procesul va duce la lumisterol:



T T* L

Redesfacerea ciclului în lumisterol necesită de asemenea în condiții fotochimice un proces conrotatoriu. Singurul sens al deschiderii conrotatorii permise geometric este cel ducînd la precalciferol.

Precalciferolul are o geometrie *cis* la dubla legătură C_6—C_7. Dintre conformerii posibili, P_A și P_B, numai P_A se poate cicliza direct. Acesta fiind însă conformerul cel mai puțin stabil, închiderea ciclului la ergosterol va avea loc cu randamente cuantice mici:

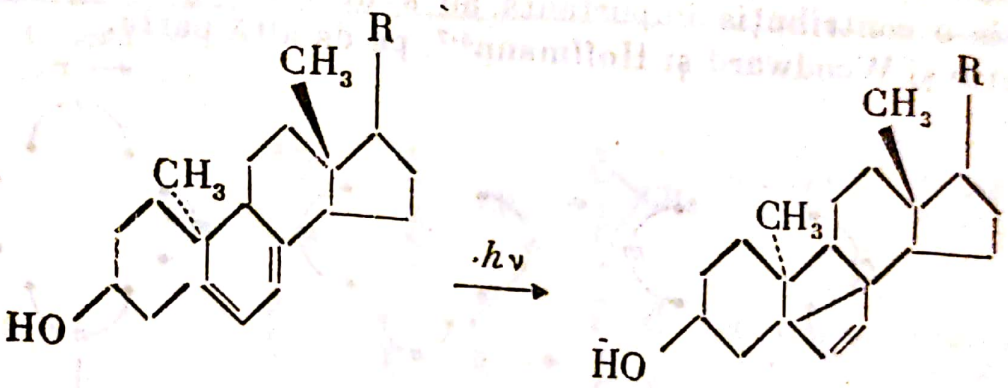


P_A P_B

Scanned with OKEN Scanner

Transformările termice în această serie decurg diferit. Vitamina D_2 încălzită se transformă în pirocalciferol și izopirocalciferol în raport 1 : 1[71]. Intermediar în această transformare este tot precalciferolul[72]. Spre deosebire de procesul fotochimic, ciclizarea termică a precalciferolului trebuie să decurgă disrotatoriu; acest proces va duce la steroizi din seria *sin*.

Un interes deosebit îl prezintă transformările fotochimice din seria *sin*. În această serie procesul conrotatoriu este geometric imposibil. Din această cauză izopirocalciferolul 44 la iradiere suferă o transformare electrociclică 1—4[73,75]:



Regulile Woodward-Hoffmann sînt respectate și în alte numeroase cazuri, implicînd transformări electrociclice ale derivaților terpenoizi[76,77].

[71] L. FIESER și M. FIESER, *Steroids*, Reinhold Publ. Cosp., New York, 1959, p. 137; N. L. WENDEL în „*Molecular rearrangements*“, vol 2 P. de Mayo edit., Interscience Publishers, p. 1020 (1957).

[72] A. VERLOOP, A. L. KOEVOET și E. HAVINGA, în „Rec. Trav. Chim.“, *76*, 689.

[73] A. WINDAUS și K. DIMROTH, în „Ber. dtsch. Chem. Ges.“, *70*, 1631 (1937).

[74] W. G. DAUBEN și G. J. FONKEN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *79*, 2971 (1957).

[75] W. G. DAUBEN și G. J. FONKEN, în „J. Amer. Chem. Soc.“, *81*, 4060 (1959).

[76] W. H. SCHULLER, R. N. MORE, J. E. HOWKINS și R. W. LAWRENCE, în „J. Org. Chem.“, *27*, 1178 (1962).

[77] R. L. AUTREY, D. H. R. BARTON și W. H. RENSCH, în „Proc. Chem. Soc.“, *1959*, 55.

Scanned with OKEN Scanner

4. REACȚII DE CICLOADIȚIE

4.1. CLASIFICARE

Reacțiile de cicloadiție sînt transformări $n\pi \longrightarrow n\sigma$, în care $n > 1$. După numărul sistemelor polienice care vor genera compusul ciclic se vor distinge astfel[4]: transformări $2\pi \longrightarrow 2\sigma$, $3\pi \longrightarrow 3\sigma$ sau $4\pi \longrightarrow 4\sigma$ (fig. XI.1). Dintre aceste tipuri de transformări, transformările $2\pi \longrightarrow 2\sigma$ sînt cele mai bine studiate și numai de acestea ne vom ocupa în secțiunea care urmează. În cunoașterea mecanismului prin care decurg reacțiile de cicloadiție o contribuție importantă au avut-o Huisgen[3,78-80], pe de o parte și Woodward și Hoffmann[4,7], pe de altă parte.

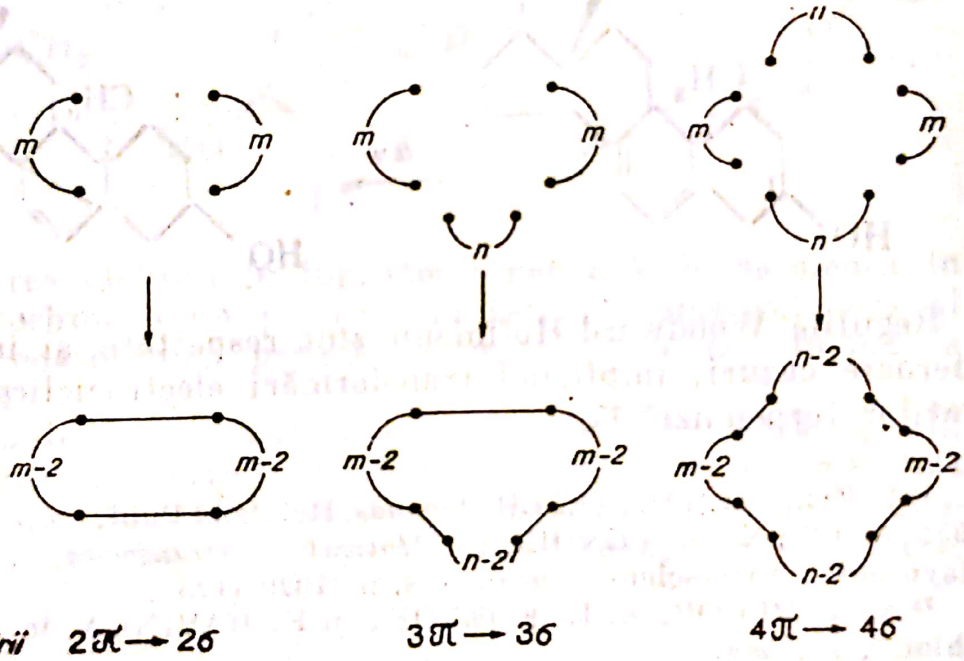


Fig. XI. 1 Reacții de cicloadiție (transformări $n\pi \rightarrow n\sigma$ cu $n > 1$).

Reacțiile de cicloadiție se pot clasifica după pozițiile în care se dezvoltă noile legături σ în reactant[3], după numărul de electroni π care se găsesc în sistemele polienice care iau parte la

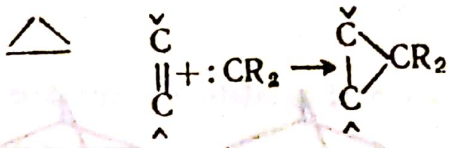
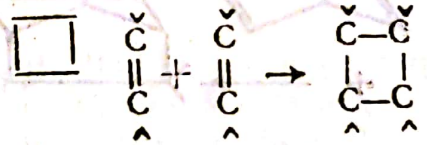
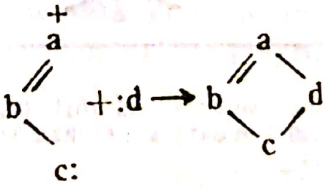
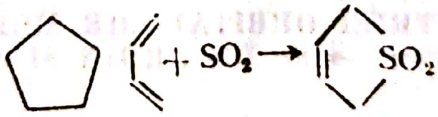
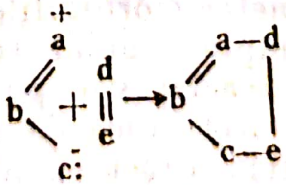
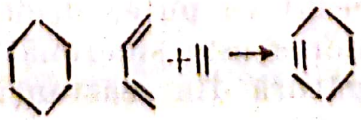
[78] R. HUISGEN, în „Angew. Chem.", *75*, 604 (1963).
[79] R. HUISGEN, în „Angew. Chem.", *75*, 742 (1963).
[80] R. HUISGEN, în „Angew. Chem.", *80*, 329 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

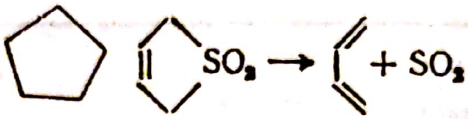
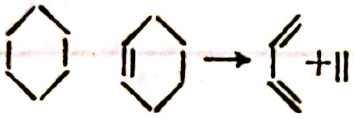
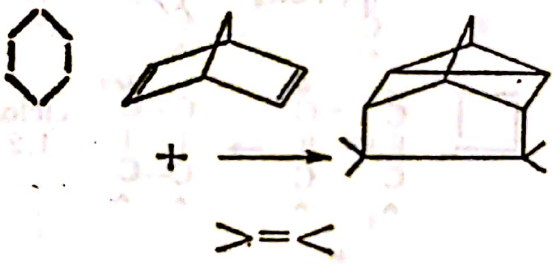
reacţie[4] sau cel mai bine după numărul atomilor care constituie sistemele polienice care generează sistemul ciclic[7,8]. Aceasta din urmă este lipsită de ambiguităţi, poate fi aplicată tuturor tipurilor de transformări $n\pi \longrightarrow n\sigma$, precum şi reacţiilor de fragmentare (reacţii de cicloregresie). Cîteva exemple de reacţii de cicloadiţie cu includerea celor două denumiri în circulaţie astăzi sînt arătate în tabelul XI.3.

TABELUL XI. 3

Clasificarea reacţiilor de cicloadiţie şi fragmentare

Nr. crt	Tipul transformării	Ciclul care se formează sau se rupe	Exemple	Denumirea reacţiei a)	Denumirea reacţiei b)
I	Cicloadiţie $2\pi \longrightarrow 2\sigma$				
a.				cicloadiţie 1,1	cicloadiţie 2+1
b.				cicloadiţie 1,2	cicloadiţie 2+2
c.				cicloadiţie 1,3 sau 1,1	cicloadiţie 3+1
d.				cicloadiţie 1,1 sau 1,4	cicloadiţie 4+1
e.				adiţie 1,3-dipolară sau cicloadiţie 1,2	cicloadiţie 3+2
f.				cicloadiţie 1,4 sau 1,2	cicloadiţie 4+2

TABELUL XI. 3 *(continuare)*

Nr. crt.	Tipul transformării	Ciclu care se formează sau rupe	Exemple	Denumirea reacției a)	b)
2.	Fragmentare $2\sigma \longrightarrow 2\pi$			—	fragmentare 4+1
				—	fragmentare 4+2
3.	Cicloadiție $3\pi \longrightarrow 3\sigma$			—	cicloadiție 2+2+2

Obs. a) După pozițiile în care se dezvoltă noile legături σ în reactant.
b) După numărul atomilor care generează sistemul ciclic.

4.2. CORELAREA SIMETRIEI ORBITALILOR MOLECULARI ÎN TRANSFORMĂRILE $n\pi \longrightarrow n\sigma$ DE ORDIN SUPERIOR

Principiul corelării simetriei orbitalilor moleculari în reacțiile de cicloadiție a fost amplu argumentat de către Woodward și Hoffmann[7]. Asemenea reacții vor putea decurge termic concertat dacă nivelurile electronice de legătură din reactanți se vor putea corela simetric direct cu nivelurile de legătură din produșii de reacție. Procesul va putea decurge fotochimic concertat (formarea legăturilor σ este sincronă) dacă unul sau mai multe niveluri de antilegătură din reactanți se corelează sime-

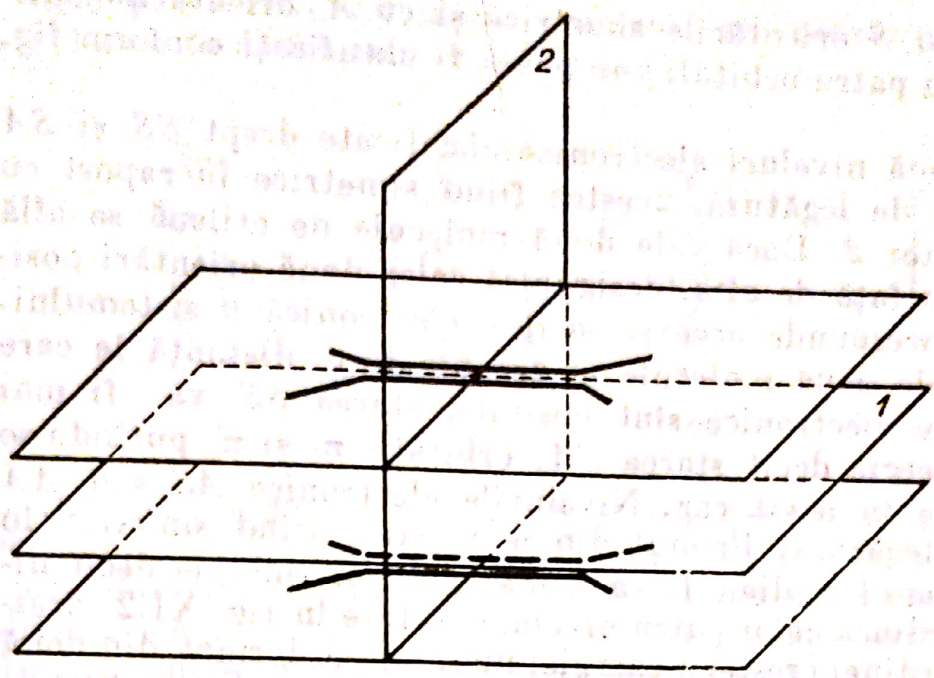


FIG. XI.2
Orientarea a două molecule de etilenă într-o cicloadiţie 2+2.

tric cu nivelurile de legătură din produşi. Pentru a ilustra cele afirmate să considerăm două cicloadiţii simple, şi anume ciclodimerizarea a două molecule de etilenă şi sinteza Diels-Alder dintre o moleculă de butadienă şi o moleculă de etilenă[4].

În primul exemplu, formarea reversibilă a unei molecule de ciclobutan din două molecule de etilenă, orbitalii moleculari care vor suferi transformări esenţiale în cursul procesului sînt orbitalii π din prima moleculă (π_1 şi π_1^*) şi orbitalii π corecpunzători din cea de-a doua moleculă (π_2 şi π_2^*). Ca şi în alte consideraţii de acelaşi gen, este comod să neglijăm pentru simplificarea problemei transformările celorlalţi orbitali, rehibridizarea atomilor de carbon, schimbarea unghiurilor etc., admiţînd că aceştia nu contribuie esenţial la determinarea energiei de activare a procesului. Dacă cele două molecule de etilenă în momentul reacţiei se orientează ca în fig. XI.2, este util să clasificăm cei patru orbitali π din cele două molecule în raport cu două plane de simetrie ale stării de tranziţie, şi anume un plan bisectînd cele două molecule de etilenă, *2*, şi celălalt, *1*, median între planurile determinate de cele două molecule.

Notînd cu *S* orientările simetrice și cu *A* orientările antisimetrice, cei patru orbitali vor putea fi clasificați conform fig. XI. 3.

Primele două niveluri electronice clasificate drept *SS* și *SA* sînt niveluri de legătură, acestea fiind simetrice în raport cu planul bisector *2*. Dacă cele două molecule de etilenă se află la infinit una față de alta, desigur că celor două orientări posibile le va corespunde aceeași energie electronică a sistemului. Dacă însă cele două molecule se apropie la o distanță la care interacțiunile electronice sînt posibile, starea *SS* va fi mai săracă în energie decît starea *SA*, orbitalii π_1 și π_2 putîndu-se întrepătrunde în acest caz. Nivelurile electronice *AS* sau *AA* sînt de antilegătură. Primul dintre acestea, fiind simetric în raport cu planul median *1*, va fi mai sărac în energie decît nivelul *AA*. Ordinea celor patru niveluri arătate în fig. XI.2 corespunde deci ordinei creșterii energiei unui sistem format din două molecule de etilenă aflate la o distanță la care interacțiunile electronice sînt posibile.

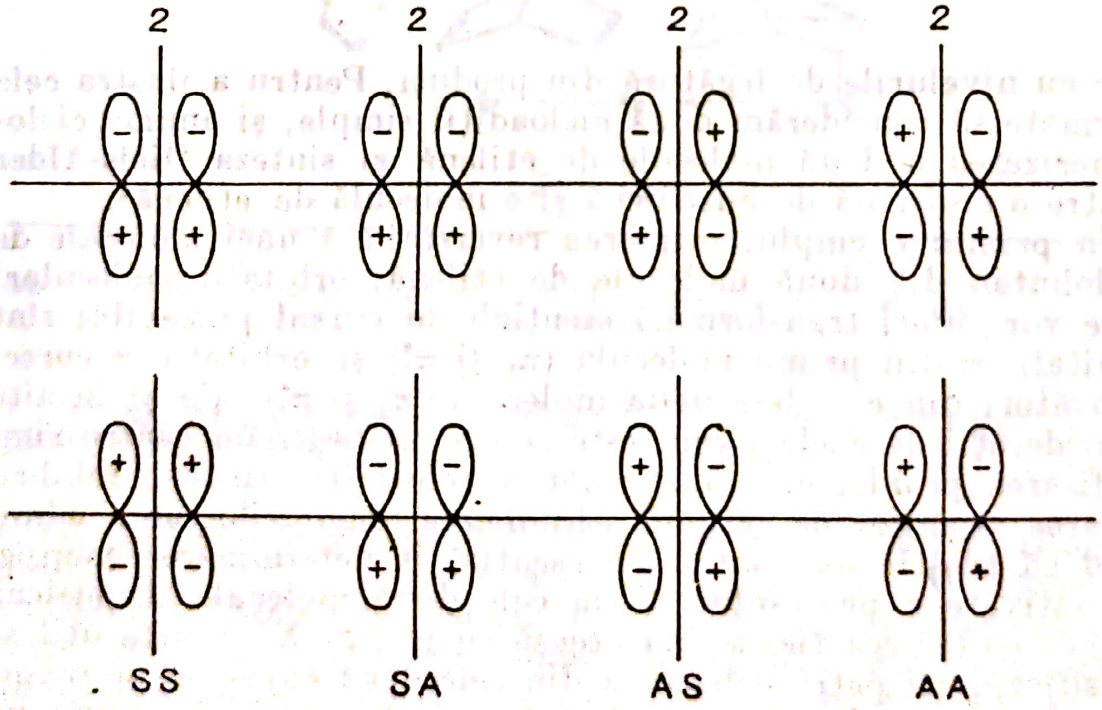
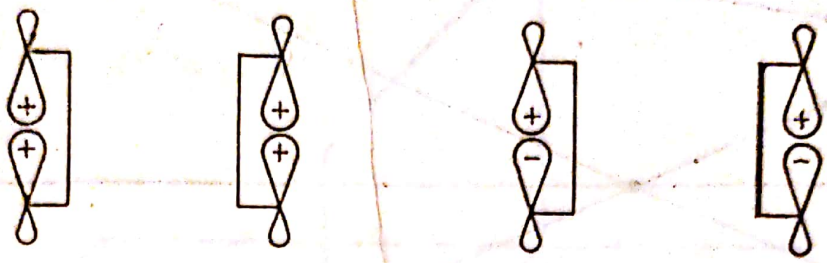


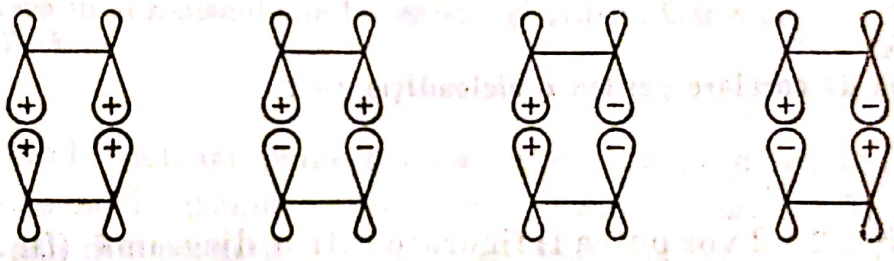
FIG. XI.3
Simetria orbitalilor moleculari π într-o cicloadiție 2+2 în raport cu un plan bisector, *2*, și un plan median, *1*.

Cele patru niveluri π din reactanți se transformă în patru niveluri σ în ciclobutan (σ_1, σ_1^*, σ_2, σ_2^*).



σ_1 σ_2 σ_1^* σ_2^*

Orbitalii σ de mai sus nu prezintă desigur nici un element de simetrie în raport cu planul bisector. Pentru a obține orbitali simetrici sau antisimetrici în raport cu acest plan avem dreptul ca în locul acestor orbitali să folosim orice combinare liniară între aceștia, de exemplu $\sigma_1 + \sigma_2$, $\sigma_1 - \sigma_2$; $\sigma_1^* + \sigma_2^*$ și $\sigma_1^* - \sigma_2^*$.



$\sigma_1+\sigma_2$ $\sigma_1-\sigma_2$ $\sigma_1^*+\sigma_2^*$ $\sigma_1^*-\sigma_2^*$

Deoarece acești orbitali vor rezulta prin schimbarea hibridizării orbitalilor π din reactanți, clasificarea acestor orbitali va fi similară clasificării precedente (vezi fig. XI.3). Se va observa însă că în ciclobutan nivelurile de legătură vor fi nivelurile simetrice în raport cu planul median *2*, nivelurile antisimetrice față de acest plan fiind niveluri de antilegătură. Rezultă de aici că ordinea stabilității celor patru orbitali σ va fi *SS*, *AS* *SA* și *AA*.

Admițîndu-se între orbitalii de legătură π și de antilegătură π^* o denivelare de cca 5 eV (2β conform metodei HMO) și o denivelare mult mai mare (dar nesemnificativă pentru discuția de față) între orbitalii σ și σ^*, cele opt niveluri electronice dintr-o

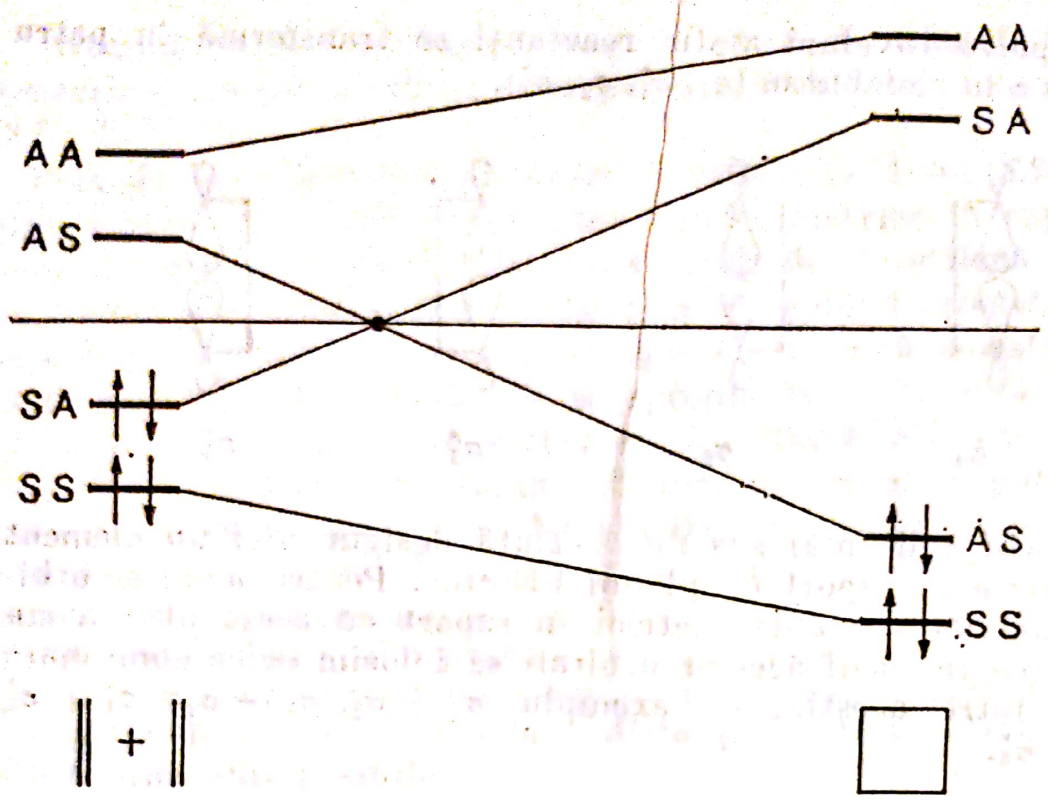


FIG. XI.4
Diagramă de corelare pentru o cicloadiție 2+2.

cicloadiție 2+2 vor putea fi figurate într-o diagramă (fig. XI.4), în care în partea stîngă se găsesc nivelurile din reactanți, iar în partea dreaptă nivelurile din produși.

Unind cu o linie dreaptă nivelurile electronice avînd aceeași simetrie se observă că o cicloadiție $2\pi \rightarrow 2\sigma$ între două molecule de etilenă nu poate decurge termic concertat, nivelurile de legătură din produși încrucișîndu-se cu nivelurile de antilegătură din reactanți. Procesul poate decurge însă fotochimic concertat, în care starea de tranziție posedă un orbital excitat.

În exemplul unei cicloadiții 4+2 (sinteză dien) în reactanți trebuie considerate șase niveluri electronice ale reactanților. Clasificarea se va face numai în raport cu planul bisector al celor două molecule (fig. XI.5).

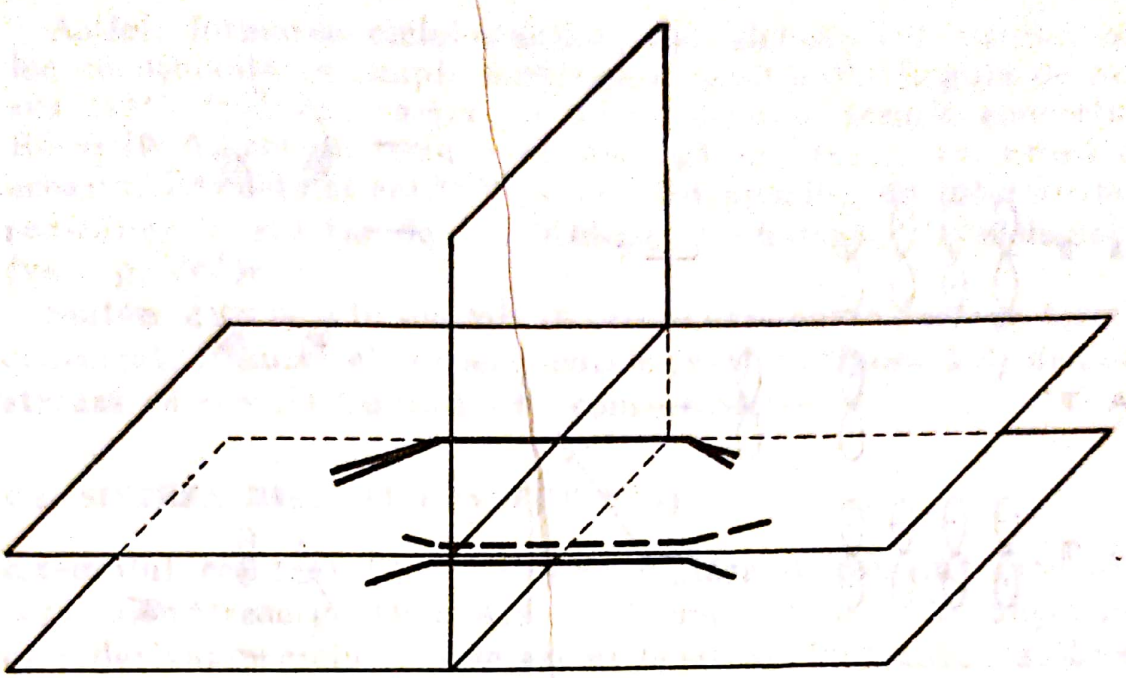


FIG. XI.5
Orientarea unei molecule de butadienă şi etilenă într-o cicloadiţie 2+4.

Aplicînd aceleaşi principii ca în exemplul discutat mai sus se ajunge la diagrama de corelare arătată în fig. XI.6.

Se vede din această diagramă că toate nivelurile de legătură din reactanţi corespund simetric nivelurilor de legătură din produşi. Concluzia este că procesul poate decurge termic concertat.

Hoffmann şi Woodward[4] ajung astfel la stabilirea următoarelor reguli:

Cicloadiţiile $2\pi \longrightarrow 2\,\sigma$ sau $3\pi \longrightarrow 3\sigma$ pot decurge termic concertat dacă numărul de electroni π din reactanţi satisface relaţia $m+n = 4q + 2$ şi fotochimic concertat dacă numărul acestor electroni este: $m + n = 4q$ (q un număr întreg sau zero 0,1, 2...). Aceste reguli arată numai dacă o anumită reacţie, observată experimental, este sau nu concertată şi nu exclud posibilitatea intervenţiei reacţiei printr-un alt mecanism (neconcertat).

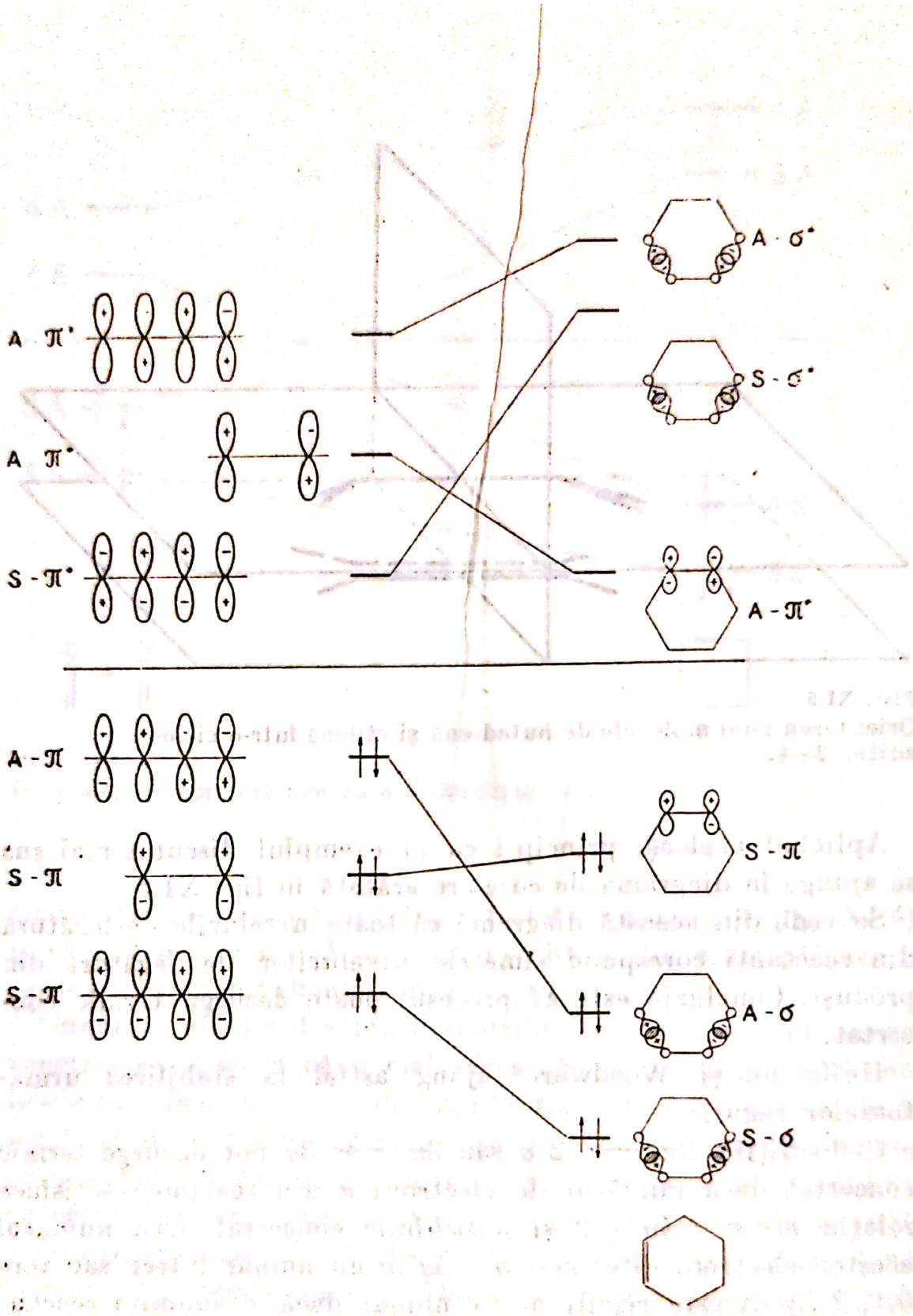


FIG. XI.6

Diagramă de corelare pentru o cicloadiție 2+4.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, formarea ciclobutanilor, din alchene substituite, are loc cu uşurinţă la simpla încălzire a acestora[81]. Regula de mai sus arată însă că reacţia nu poate decurge termic concertat. Reacţiile observate trebuie să decurgă în trepte. În acord cu aceasta, Bartlett şi col.[82-84] au stabilit apariţia de intermediari radicalici în reacţia de cicloadiţie a halogenofluoalchenelor (vezi p. 686).

Sinteza dien este în schimb un proces care poate decurge termic concertat. Rezultatele experimentale (vezi secţiunea 4.3) demonstrează că reacţia termică este concertată.

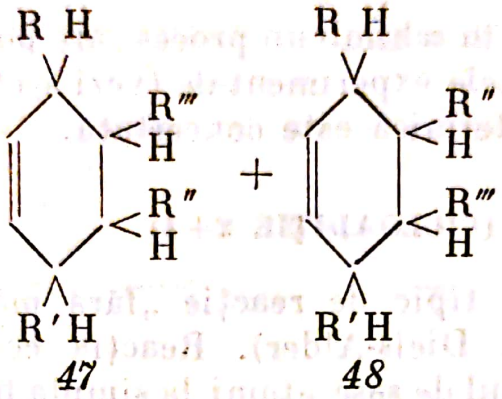
4.3. SINTEZA DIEN (CICLOADIŢIE 2+4)

Exemplul cel mai tipic de reacţie „fără mecanism" este sinteza dien (reacţia Diels-Alder). Reacţia constă în obţinerea unui derivat cu ciclul de şase atomi la simpla încălzire, de obicei în absenţa catalizatorilor şi a luminii, a unei componente posedînd un sistem de două duble legături conjugate (dienă) cu o componentă posedînd o legătură multiplă activată (filodienă). Depinzînd de natura celor două componente, se pot obţine sisteme carbociclice[85-87] sau heterociclice[88,89]. Avantajul sintetic deosebit al reacţiei Diels-Alder constă în stereospecificitatea şi selectivitatea reacţiei[90]. Astfel, în cazul unei diene disubstituite, *45*, cu o filodienă disubstituită, *46*, pot lua naştere doi aducţi *47* şi *48*. Ţinînd seama că în reacţie se formează patru atomi de carbon asimetrici, numărul total al izomerilor posibili

[81] J. D. ROBERTS şi C. M. SHARTS, în „Org. Reactions", *12*, 1 (1962).
[82] P. D. BARTLETT, L. K. MONTGOMERY şi B. SEIDEL., în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 616 (1964).
[83] L. K. MONTGOMERY, K. SCHUELLER şi P. D. BARTLETT, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 622 (1964).
[84] P. D. BARTLETT şi L. K. MONTGOMERY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 628 (1964).
[85] M. C. KLOETZEL, în „Org. Reactions", *4*, 1 (1948); H. L. HOLMES, în „Org. Reactions", *4*, 60 (1948).
[86] J. SAUER, în „Angew. Chem.", *78*, 233 (1966).
[87] J. SAUER, în „Angew. Chem.", *79*, 76 (1967).
[88] S. B. NEEDLEMAN şi M. C. KUO, în „Chem. Rev.", *62*, 405 (1962).
[89] J. HARNER, *1.4-Cycloadition Reactions* Acad. Press. New York, 1967.
[90] J. G. MARTIN şi R. K. HILL, în „Chem. Rev.", *61*, 537 (1961).

este 32. În realitate, în sinteza dien rezultă un număr redus de izomeri, frecvent unul sau doi, ceea ce ridică imens valoarea preparativă a reacţiei.

$$\underset{\textit{45}}{RCH{=}CH{-}CH{=}CHR'} + \underset{\textit{46}}{R''CH{=}CHR'''} \longrightarrow$$



47 *48*

Reacţia Diels-Alder este o reacţie reversibilă şi în consecinţă produşii formaţi pot fi controlaţi cinetic sau termodinamic. Stereospecificitatea reacţiei este asigurată de controlul cinetic. Din această cauză, consideraţiile asupra mecanismului sintezei dien sînt făcute asupra acelor procese, în care scindarea aductului (aducţilor) primar în componente (reacţie *retro*-Diels-Alder) nu concurează cu procesul direct de formare a aductului.

Mecanismul sintezei dien[87] rezultă din date cinetice, efecte de orientare, stereochimia reacţiei, studiul efectelor izotopice în reacţia directă şi indirectă şi termochimia reacţiei.

4.3.1. Măsurători cinetice

Reacţia Diels-Alder este o reacţie de ordinul doi[91-94]:

$$\text{viteză} = k_2\,[\text{dienă}]\,[\text{filodienă}]. \qquad (13)$$

[91] A. WASSERMANN şi col., în „J. Chem. Soc.", *1935*, 1511; *1936*, 432, 1028; *1939*, 362, 371, 381, 870; *1942*, 612; *1953*, 979.
[92] G. B. KISTIAKOVSKY şi J. R. LACHER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *58*, 123 (1936).
[93] J. SAUER, H. WIEST şi A. MIELERT, în „Z. Naturforsch", *17b*, 203 (1962).
[94] J. SAUER, D. LANG şi H. WIEST, în „Z. Naturforsch", *17b*, 206 (1962).

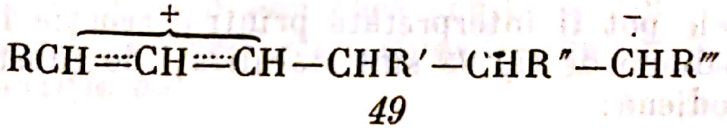
Scanned with OKEN Scanner

Forma ecuației de viteză nu depinde de natura mediului, fiind aceeași în fază gazoasă sau condensată. Viteza de reacție este puțin influențată de natura dizolvantului. Deși în unele cazuri catalizatorii (de ex. $AlCl_3$) pot accelera reacția[95,96], prezența acestora nu este necesară și nu pare a influența celelalte trăsături ale reacției.

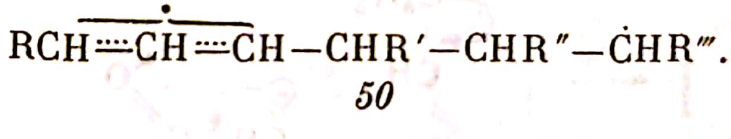
Reacția inversă, reacția *retro*-Diels-Alder, este o reacție riguros de ordinul întîi[97,98], atît în fază gazoasă cît și în soluție. Mai mult, valoarea constantei de viteză nu depinde semnificativ de condițiile în care se fac măsurătorile.

$$\text{viteză} = k_1\,[\text{aduct}]. \qquad (14)$$

Ecuația de viteză (13) este în acord cu un mecanism sincron, cît și cu un mecanism în trepte, în care în etapa inițială, determinantă de viteză, rezultă un intermediar amfiionic, *49*, sau biradicalic, *50*.



49



50

Asemenea intermediari au putut fi indentificați uneori cinetic[99] (vezi și p. 674) și explică efectele de orientare ale grupelor polare din dienă și filodienă.

Parametrii de activare determinați atît în reacția de ciclizare, cît și în reacția de descompunere a aductului indică o stare de tranziție ordonată și asemănătoare geometric cu structura aduc-

[95] J. SAUER, D. LANG și H. WIEST, în „Chem. Ber.", *97*, 3208 (1964).
[96] G. N. SCHRAUZER și P. GLOCKNER, în „Chem. Ber.", *97*, 2451 (1964).
[97] B. S. KHOMBOTA și A. WASSERMANN, în „J. Chem. Soc.", *1939*, 375.
[98] W. C. HERNDON, C. R. GRAYSON și J. M. MANION, în „J. Org. Chem.", *32*, 526 (1967).
[99] S. W. BENSON, în „J. Chem. Phys.", *46*, 4920 (1967).

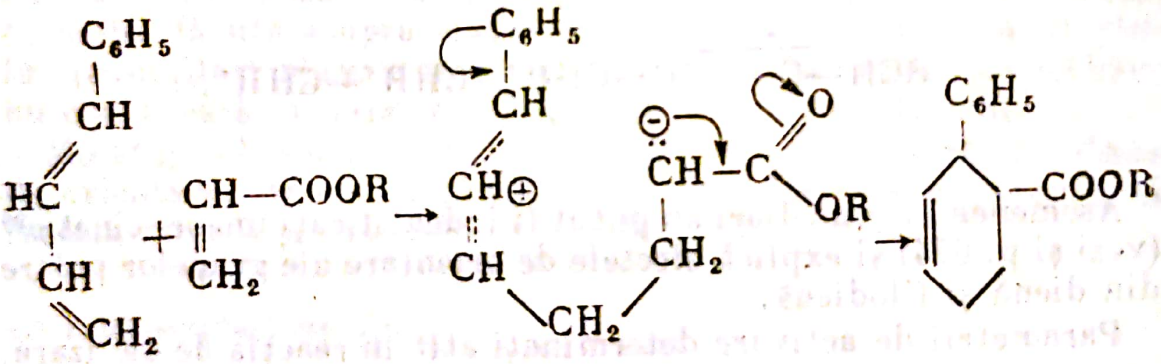
Scanned with OKEN Scanner

tului. Într-adevăr, entropiile de activare observate în cele mai multe sinteze dien au valori negative mari[94,95] (vezi tabelul XI.4), în timp ce reacţiile de descompunere a aducţiilor Diels-Alder prezintă entropii de activare practic egale cu zero[97,98]. Intermediarii *49* şi *50* nu sînt apoi în acord cu stereochimia reacţiei.

4.3.2. Efecte de orientare

În cazul unei diene şi filodiene monosubstituite există posibilitatea a două orientări diferite în sinteza dien. Astfel, din diene 1-substituite ar trebui să rezulte cu o filodienă monosubstituită un aduct „*orto*“ şi un aduct „*meta*“; aceleaşi filodiene ar trebui să formeze cu o dienă 2-substituită un aduct „*meta*“ şi un aduct „*para*“. Se constată că dienele 1-substituite dau de preferinţă „*orto*-derivatul“ în timp ce dienele 2-substituite duc la „*para*-derivaţi“[100,101,102].

Rezultatele pot fi interpretate printr-o reacţie în trepte, în care intermediarii de tip *49* sînt stabilizaţi de substituenţii din dienă şi filodienă:

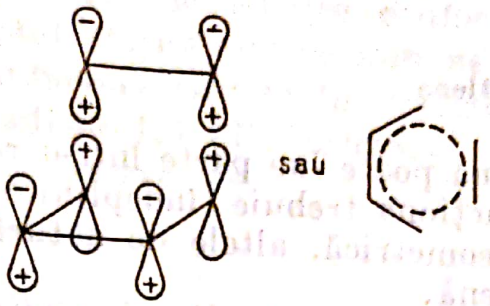


Efectele de orientare produse de grupele polare din molecula dienei şi filodienei pot fi explicate însă şi printr-un mecanism sincron de reacţie. În starea de tranziţie a unei asemenea reacţii, *51*, cei şase orbitali *p* din cele două componente se pot întrepă-

[100] I. N. NAZAROV, YU. A. TITOV şi A. I. KUZNETSOVA, în „Izvestia Akad. Nauk, SSSR, Otdel Khim. Nauk“, *1959*, 1270.
[101] YU. A. TITOV, în „Usp. Khim.“, *31*, 529 (1962).
[102] A. A. PETROV, N. P. SOPOV, în „Zhur. obshch. Khim“, *27*, 1795 (1957).

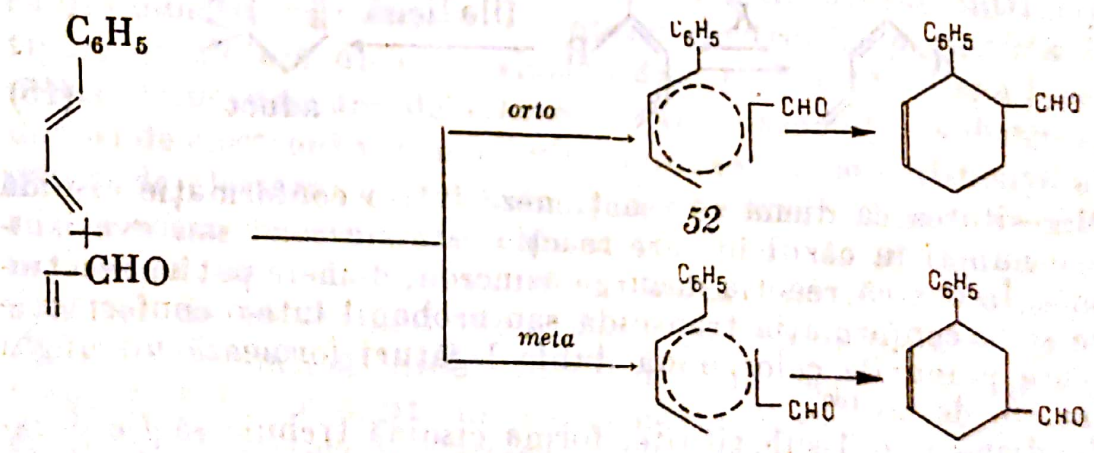
Scanned with OKEN Scanner

trunde similar ca în benzen[103,104], deosebirea constînd în aceea că alături de întrepătrunderi p-π, la capetele celor două sisteme π vor exista și întrepătrunderi p—σ:



51

Luînd exemplul sintezei dien între 1-fenilbutadienă și acroleină, vom observa că în timp ce în starea de tranziție *52* ducînd la un *orto*-derivat grupele fenil și carbonil se conjugă direct, în starea de tranziție *53* o asemenea conjugare nu este posibilă. Starea de tranziție *52* va fi deci energetic mai favorabilă decît starea de tranziție *53*:



52 *53*

Aceste considerații, desigur calitative, pot fi puse într-o formă cantitativă folosind metode mecanic cuantice mai rafinate.

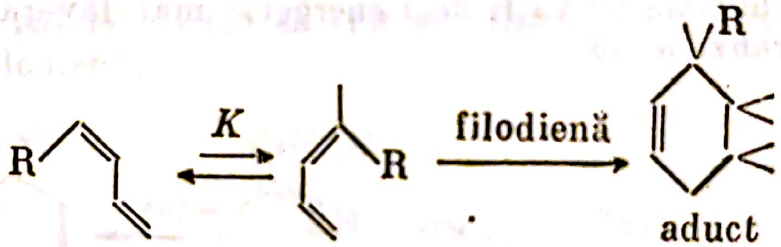
[103] M. G. EVANS, în „Trans. Faraday Soc.", *35*, 824 (1939).
[104] A. STREITWIESER Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley and Sons, New York, 1961, cap. 15.

Acordul dintre proporţia de izomeri calculată şi proporţia de izomeri găsită experimental este bună[105], ceea ce demonstrează la rîndul său că efectele de orientare nu pot constitui un argument în respingerea mecanismului concertat.

4.3.3. Reactivitate. Dienă

Nu orice fel de dienă poate lua parte într-o reacţie Diels-Alder. Pentru a putea reacţiona trebuie îndeplinite anumite condiţii, unele de natură geometrică, altele de natură polară, ale substituenţilor din dienă.

În ceea ce priveşte geometria dienei, este uşor de văzut din reacţia generală (15) că diena reacţionează într-o conformaţie cisoidă. Dacă diena este aciclică, desigur că între formele cisoide şi transoide se va stabili un echilibru, reacţia putînd în consecinţă avea loc. Viteza de reacţie va depinde de constanta de echilibru între cele două forme:



(15)

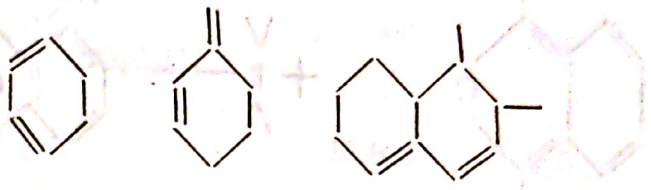
Necesitatea ca diena să reacţioneze într-o conformaţie cisoidă apare numai în cazul în care reacţia este sincronă sau cvasisincronă. În caz că reacţia decurge asincron, dienele pot să reacţioneze şi în conformaţia transoidă sau probabil într-o conformaţie în care planurile celor două duble legături formează un unghi între ele de 60°[106].

În dienele *cis*-1-substituite, forma cisoidă trebuie să fie dezavantajată în raport cu forma cisoidă a dienelor *trans*-1-substituite. Dacă reacţia decurge concertat, *trans*-1-dienele substituite ar trebui să reacţioneze deci mult mai rapid decît dienele *cis* corespunzătoare. În acord cu această previziune, *trans*-1-fenil-

[105] J. FEUER, W. C. HERNDON şi L. H. HALL, în „Tetrahedron", *24*, 2575 (1968).
[106] W. von E. DOERING, comunicare personală.

butadiena, în condiţii în care izomerul *cis* corespunzător reacţionează cu anhidridă maleică numai 5%, reacţionează cantitativ[107].

În dienele ciclice sau policiclice conformaţia acestora este îngheţată. Principiul adiţiei cisoide impune ca cele două duble legături să fie amîndouă situate în acelaşi nucleu. Astfel, în timp ce ciclohexadiena-1,3 (*52*) formează aducţi Diels-Alder, dienele *53* şi *54* sînt nereactive.



52 *53* *54*

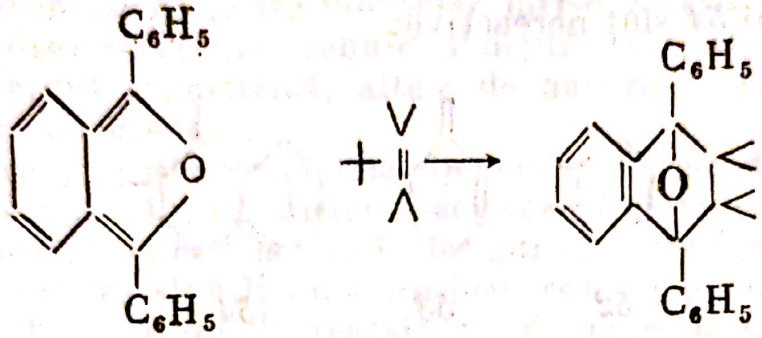
Trebuie menţionat faptul că această constrîngere la sistemele ciclice şi biciclice se păstrează şi dacă reacţia nu decurge concertat.

În ceea ce priveşte efectele polare trebuie arătat întîi faptul că din punctul de vedere al cerinţelor electronice pot exista două tipuri de sinteză dien. În sinteza dien obişnuită, diena funcţionează drept donoare de electroni. În consecinţă, substituenţii donori de electroni vor mări viteza de reacţie, substituenţii atrăgători de electroni o vor încetini. Într-adevăr, 2-metilbutadiena reacţionează cu anhidridă maleică în dioxan la 30° de cca 2 ori mai rapid decît butadiena, iar aceasta din urmă în condiţii similare de 10 ori mai rapid decît 2-clorbutadiena[108]. Într-un alt tip de sinteză dien, filodiena este acceptoare de electroni[109,110,111]. În acest caz, componenta dienică, conţinînd substituenţi atrăgători de electroni (de ex. hexaclorciclopentadiena),

[107] O. GRUMMITT şi F. J. CHRISTOPH, în „J. Amer. Chem. Soc.", *73*, 3479 (1951).
[108] J. SAUER, D. LANG şi A. MIELERT, în „Angew. Chem.", *74*, 352 (1962).
[109] W. E. BACHMANN şi N. C. DENO, în „J. Amer. Chem. Soc.", *71*, 3062 (1949).
[110] J. SAUER şi H. WIEST, în „Angew. Chem.", *74*, 353 (1962).
[111] J. SAUER şi J. HEINRICHS în „Tetrahedron Letters", *1966*, 4979.

va fi mai reactivă decît dienele care nu au asemenea substituenţi (de ex. ciclopentadiena).

Cele mai reactive diene sînt însă acele diene, termodinamic instabile, care prin reacţie se transformă în compuşi stabili, de exemplu derivaţi aromatici. Din această categorie fac parte derivaţii de *orto*-chinodimetan[86]:



4.3.4. Reactivitate. Filodienă

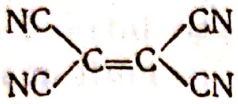
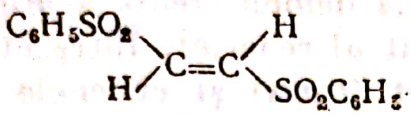
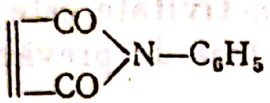
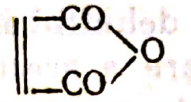
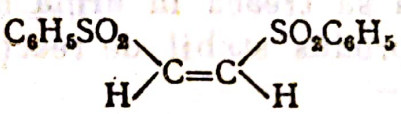
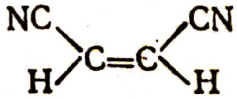
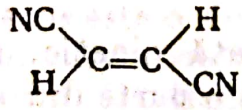
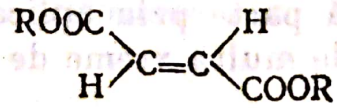
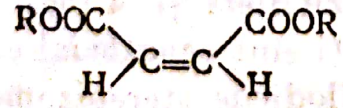
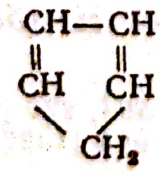
Reactivitatea filodienelor depinde de asemenea de tipul de sinteză dien care are loc. În sintezele dien obişnuite, diena fiind donoare de electroni, filodiena este acceptoare de electroni. Grupele polare, atrăgătoare de electroni, din filodienă vor mări în consecinţă reactivitatea acestora. Studii cinetice sistematice efectuate de Sauer şi col.[94,95,112,113] au demonstrat aceasta (vezi tabelul XI.4).

După cum se vede din tabelul XI.4, entropiile de activare în reacţia ciclopentadienei cu diverse filodiene sînt practic constante, variaţiile enorme de viteză de reacţie fiind determinate de entalpiile de reacţie. Acest fapt cuplat cu valoarea negativă mare a entropiilor de activare este în acord cu un mecanism de reacţie sincron, în care geometria stării de tranziţie este similară aductului format. Natura concertată a mecanismului rezultă după Dewar[114] şi din următoarea consideraţie. Dacă reacţia ar decurge în trepte prin intermediari de tip *49*, atunci între o

[112] J. SAUER, H. WIEST şi A. MIELERT, în „Chem. Ber.", *97*, 3183 (1964).
[113] J. SAUER, D. LANG şi H. WIEST, în „Chem. Ber.", *97*, 3208 (1964).
[114] M. J. S. DEWAR, în „Tetrahedron Letters", *1959* (4), 16.

TABELUL X. 4

Reactivitatea filodienelor față de ciclopentadienă în dioxan la 20°[112]

Nr. crt.	Filodienă	$10^6\ k_2$ l.mol.s^{-1}	$\Delta H^{\neq}$ Kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$ ue
1		430 000 000	—	—
2		115.000	7,8	—36
3		70.500	7,5	—38
4		55.600	8,3	—36
5		1.940	10,8	—34
6		910	10,8	—35
7		806	11,6	—33
8		742	11,2	—35
9	$CH_2=CH-COOR$	11,8	14,3	—32
10	$CH_2=CH-CN$	10,4	—	—
11		6,28	14,1	—34
12		0,94	16,6	—29

alchenă monosubstituită, $CH_2 = CH-X$ și o alchenă disubstituită simetric, X—CH=CH—X, nu ar trebui să existe o diferență de reactivitate în afara diferenței determinate de factorul statistic (și anume 2), cei doi substituenți neputînd stabiliza în același timp intermediarul *49*. Dacă însă reacția decurge concertat, cei doi substituenți pot stabiliza starea de tranziție în același timp, iar diferențele de reactivitate între derivatul monosubstituit și disubstituit ar trebui să fie mult mai mari decît factorul statistic. Tabelul XI.4 demonstrează și din acest punct de vedere caracterul concertat al reacției. Între etilenele disubstituite cu același substituent (*trans*) și etilenele monosubstituite corespunzătoare diferența de reactivitate este de cca 50—100 de ori, mult mai mare decît ar fi fost de prevăzut din factorul statistic.

Una dintre filodienele cele mai reactive este dehidrobenzenul sau benzinul (vezi și p. 312). Reactivitatea mare a acestuia se explică prin posibilitatea ca acesta să treacă în urma reacției dintr-un compus instabil într-un produs stabil de reacție, un compus aromatic.

4.3.5. Stereochimie

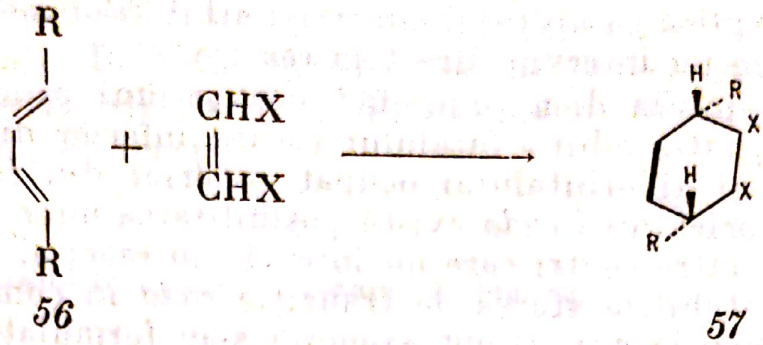
În caz că reacția Diels-Alder este controlată cinetic, natura produșilor de reacție poate fi prevăzută pe de o parte din efectul polar al substituentului, iar pe de altă parte prin aplicarea a două legi stereochimice, stabilite încă de multă vreme de Alder și Stein [115,116].

Regula adiției cis: orientarea relativă a substituenților din componenta dienică filodienică se păstrează în aductul format. Astfel, o dienă *trans*-disubstituită în pozițiile 1 și 4 (*56*) va da un aduc (*57*), în care cei doi substituenți sînt ecuatorial-ecuatorial (deci *trans*). În sintezele dien cu filodiene stereoizomere, o alchenă *cis*-disubstituită va da naștere unui aduct *cis* (*58*), în

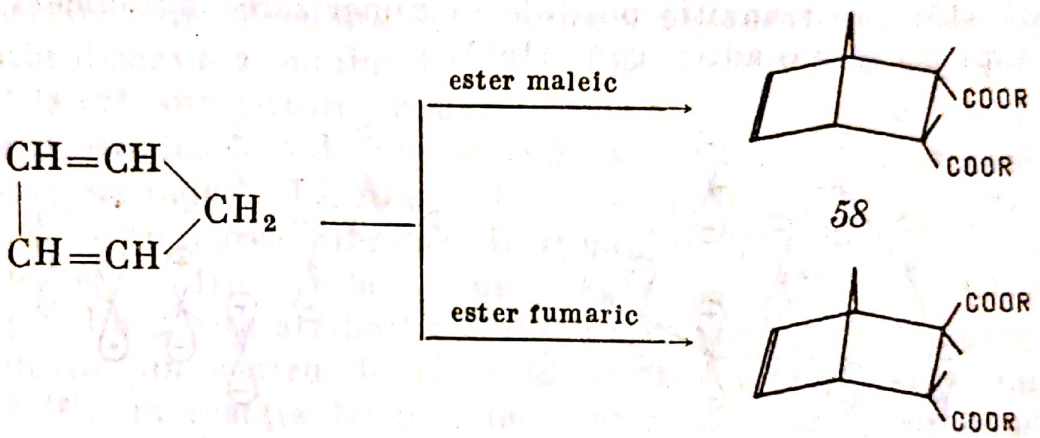
[115] K. ALDER și G. STEIN, în „Liebigs Ann. Chem.", *504*, 222 (1933).
[116] K. ALDER și G. STEIN, în „Angew. Chem.", *50*, 514 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

timp ce alchena *trans* corespunzătoare va forma un aduct *trans* (*59*):



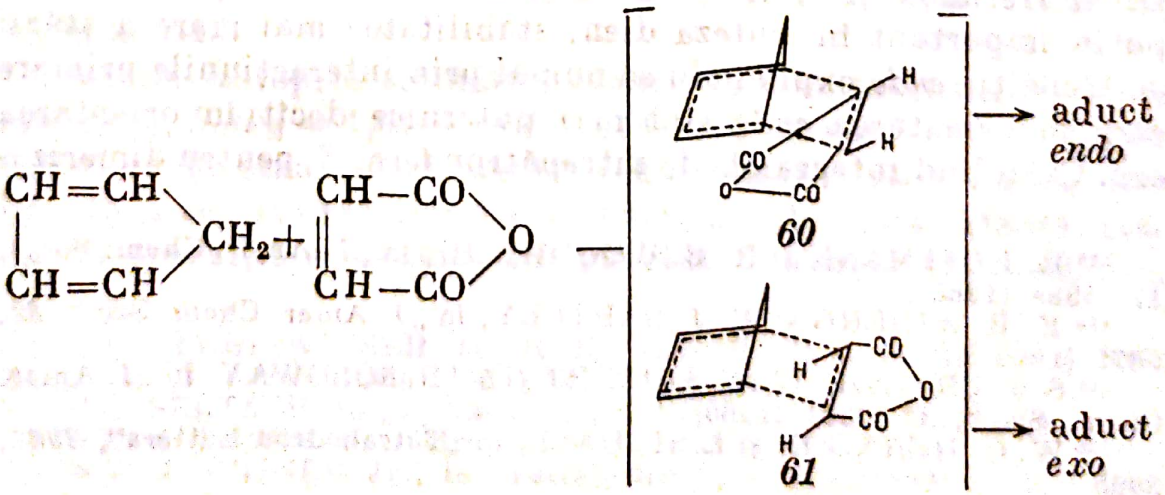
56 *57*



58 *59*

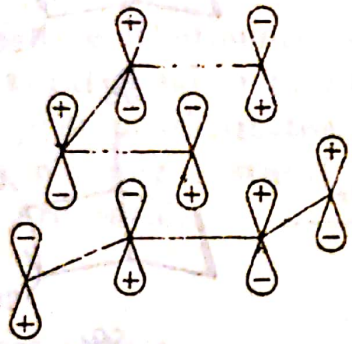
Adiția *cis* este o consecință a mecanismului concertat de reacție.

Regula adiției endo: dintre cele două posibilități de orientare ale dienei și filodienei în starea de tranziție, *endo*, *60*, respectiv *exo*, *61*, orientarea *endo* este favorizată energetic.

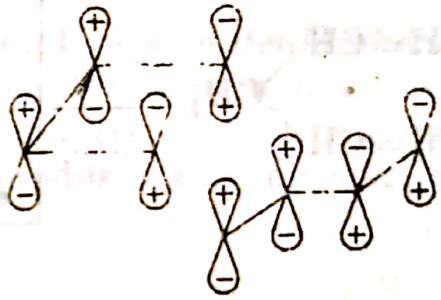


Pentru explicarea adiției *endo* nu s-au găsit pînă în prezent explicații satisfăcătoare. După Hoffmann și Woodward[117], adiția *endo* se poate explica cu ajutorul simetriei orbitalilor moleculari din centrele care nu intervin direct în reacție.

Într-adevăr, sinteza dien implicînd interacțiuni primare (la centrul reacției) între lobii orbitalului vacant inferior din dienă (sau filodienă) și ai orbitalului ocupat superior din filodienă (sau dienă), în orientarea *endo* există posibilitatea unor interacțiuni secundare între centri care nu intervin în reacție, interacțiuni care vor stabiliza starea de tranziție *endo* în comparație cu starea de tanziție *exo*. Drept exemplu s-au formulat[117] cele două stări de tranziție posibile în dimerizarea butadienei (care de fapt nu este o adiție concertată):



62



63

Această interpretare nu explică totuși adiția *endo* observată[118,119] în cazurile în care interacțiunile secundare nu sînt posibile. După Herndon și Hall[120] interacțiunile secundare joacă un rol puțin important în sinteza dien, stabilitatea mai mare a stării de tranziție *endo* explicîndu-se numai prin interacțiunile primare care în orientarea *endo* sînt mai puternice decît în orientarea *exo*. Calculînd integralele de întrepătrundere, S, pentru dimeriza-

[117] R. HOFFMANN și R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4388 (1965).
[118] K. B. WIBERG și W. J. BARTLEY, în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 6375 (1960).
[119] S. J. CRISTOL W. K. SEIFERT și S. B. SOLOWAY în „J. Amer. Chem. Soc.", *82*, 2351 (1960).
[120] W. C. HERNDON și L. H. HALL, în „Tetrahedron Letters", *1967*, 3095.

Scanned with OKEN Scanner

rea *exo* și *endo* a diciclopentadienei se găsește un acord bun între diferențele de stabilitate ale celor două stări de tranziție calculate teoretic[120] și găsite experimental[98] ($\Delta H_{endo} - \Delta H_{exo} \simeq 4{,}5$ kcal/mol). În cazul în care această interpretare este corectă, adiția *endo* este un argument în plus în favoarea mecanismului concertat de reacție.

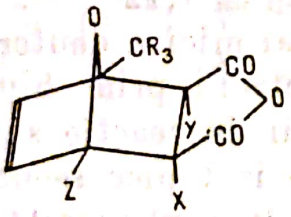
4.3.6. Efecte izotopice secundare. Termochimie

În reacțiile unimoleculare (homolitice sau heterolitice) implicînd o rehibridizare a atomului de carbon de la centrul de reacție de la sp^3 la sp^2, substituirea unui atom de hidrogen din α sau β cu deuteriu este însoțită de o descreștere a vitezelor de reacție (efect izotopic secundar). Efectul izotopic secundar în α este direct legat de schimbarea hibridizării atomului de carbon, mărimea acestui efect fiind relativ mică $k_H/k_D \cong 1{,}12$[121,122]. Efectul izotopic din β este atribuit abilității mai mici a deuteriului de a stabiliza un centru deficitar în electroni prin hiperconjugare[123,124]. În reacția Diels-Alder centrii de reacție suferind o rehibridizare de la sp^2 la sp^3, efectele izotopice secundare ar putea da o indicație atît asupra gradului în care această rehibridizare are loc, cît și asupra sincronismului formării legăturilor în caz că substituția izotopică este adecvat făcută. Evident, ținînd seama de tipul de rehibridizare care are loc ar trebui ca substituția cu deuteriu să ducă la o mărire a vitezelor, $k_D/k_H \cong 1{,}12$.

Efectele izotopice secundare observate sînt în realitate mult mai mici, $k_D/k_H = 1{,}01-1{,}07$[87]. Mărimea acestor efecte indică faptul că în starea de tranziție rehibridizarea atomilor de carbon de la centrul reacției a avut loc numai în mică măsură, starea de tranziție semănînd, din punctul de vedere al distribuirii

[121] A. STREITWIESER, Jr., R. H. JAGOW, R. C. FAHEY și S. SUZUKI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *80*, 2326 (1958).
[122] S. SELTZER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *83*, 2625 (1961).
[123] E. S. LEWIS, în „Tetrahedron", *5*, 143 (1959).
[124] V. J. SHINER Jr., în „Tetrahedron", *5*, 243 (1959).

electronilor, cu starea inițială. Acest rezultat era de așteptat. Într-adevăr, sinteza dien fiind o reacție puternică exotermă, conform postulatului lui Hammond[125], starea de tranziție trebuie să fie similară stării inițiale, adică reactanților. Același postulat permite însă să prevedem că pentru reacția inversă, *retro*-Diels-Alder, endotermă, starea de tranziție trebuie să fie similară sistemului dienă-filodienă. În acord cu aceasta, efectele izotopice secundare observate în descompunerea aducților sînt mai mari, apropiate de valoarea prezisă, $k_H/k_D \cong 1{,}12$. Mai mult, în descompunerea aductului *64*, în care atomii de hidrogen de la centrul reacției sau din poziția β față de aceasta au fost înlocuiți cu deuteriu, efectele izotopice observate au putut indica că ruperea celor două legături este perfect sincronă[126].



64

a : X = Y = Z = R = H
b : X = Y = D ; R = H
c : X = D ; Y = Z = R = H
d : Y = D ; X = Z = R = H
e : Z = D ; X = Z = R = H
f : X = Y = Z = H ; R = D

Termochimia și efectele izotopice secundare observate sînt astfel în acord cu natura concertată a mecanismului de reacție. Trebuie arătat însă că formarea sincronă a celor două legături în etapa determinantă de viteză nu exclude totuși o reacție în trepte. O asemenea reacție ar putea avea ca primă fază formarea rapidă a unui complex de transfer de sarcină între dienă și filodienă, urmat de o reacție lentă de transformare a acestui complex în aducți [127,128]. În cazurile în care diena sau filodiena

[125] G. S. HAMMOND, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 334 (1955).
[126] S. SELTZER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 1534 (1965).
[127] R. B. WOODWARD, în „J. Amer. Chem. Soc.", *64*, 3058 (1942).
[128] L. J. ANDREWS și R. M. KEEFER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *77*, 6284 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

poate forma asemenea complecşi, este dovedit că în reacţie nu apar alţi intermediari în afara complexului de transfer de sarcină şi că acesta trebuie să se asemene geometric aductului [9]format[1 2]

4.3.7. Reacţii Diels-Alder nesincrone

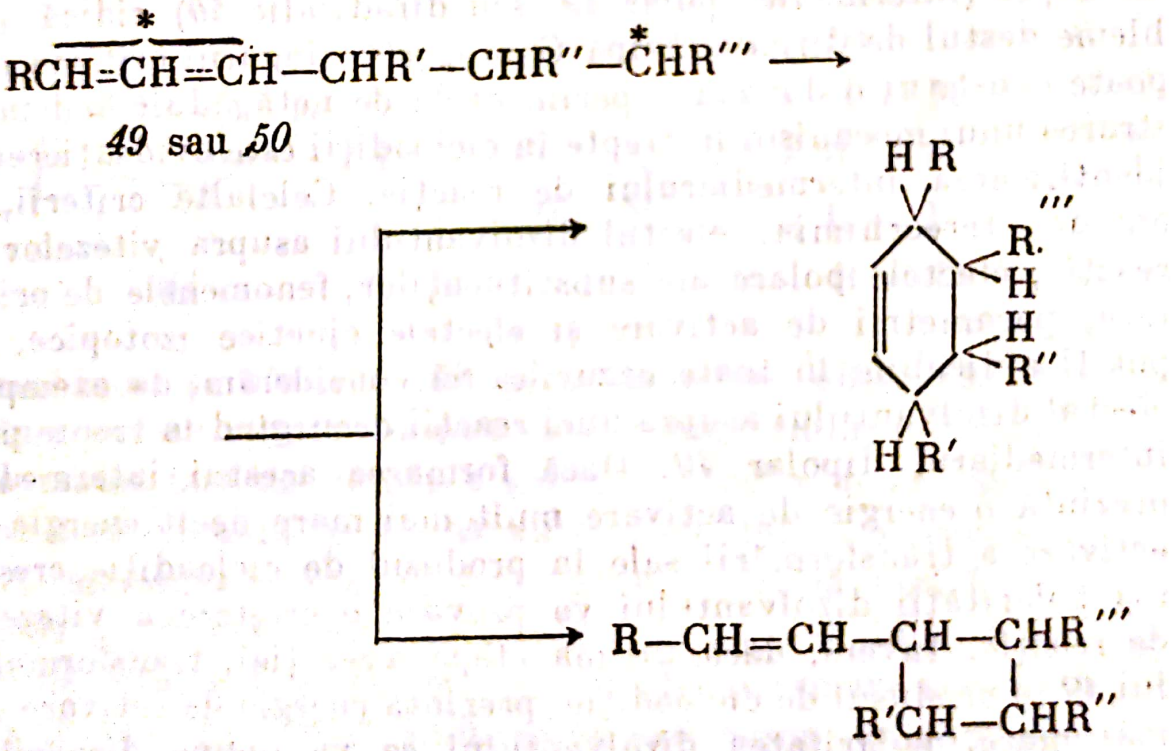
Cele discutate în secţiunea de faţă nu trebuie să creeze impresia că toate cicloadiţiile 2+4 sînt procese concertate. Dacă starea de tranziţie a unei reacţii în trepte este mai săracă în energie decît starea de tranziţie a reacţiei concertate, sistemul respectiv va alege desigur calea cu consumul minim de energie. Chiar în cazul în care starea de tranziţie ciclică este favorizată energetic (deci energie de activare mică) în raport cu reacţia în trepte (care va avea în consecinţă energie de activare mai mare), ridicarea temperaturii de reacţie poate favoriza reacţia în trepte.

Distingerea unei reacţii Diels-Alder concertate de o reacţie în trepte (intermediar polar *49*, sau diradicalic *50*) ridică probleme destul de dificile. După Gompper[130] singurul criteriu care poate constitui o dovadă experimentală de netăgăduit în demonstrarea unui mecanism în trepte în cicloadiţii este evidenţierea şi identificarea intermediarului de reacţie. Celelalte criterii, şi anume stereochimia, efectul dizolvantului asupra vitezelor de reacţie, efectele polare ale substituenţilor, fenomenele de orientare, parametrii de activare şi efectele cinetice izotopice, nu pot fi aplicabile în toate cazurile. Să considerăm, de exemplu, efectul dizolvantului asupra unei reacţii decurgînd în trepte prin intermediarul dipolar *49*. Dacă formarea acestui intermediar prezintă o energie de activare mult mai mare decît energia de activare a transformării sale în produsul de cicloadiţie, creşterea polarităţii dizolvantului va provoca o creştere a vitezelor de reacţie. Invers, dacă ultima etapă a reacţiei, transformarea lui *49* în produsul de cicloadiţie, prezintă energia de activare cea mai mare, polaritatea dizolvantului se va opune dispariţiei

[129] P. BROWN şi R. C. COOKSON, în „Tetrahedron", *21*, 1977, 1993 (1965).
[130] R. GOMPPER, în „Angew. Chem.", *81*, 348 (1969).

sarcinilor, vitezele de reacție vor scădea cu creșterea polarității dizolvantului. Dacă însă cele două energii de activare vor fi apropiate între ele, acestea se vor putea compensa astfel că efectul global va fi o variație minoră a vitezelor de reacția cu natura și polaritatea dizolvantului. Același efect al dizolvantului ar fi de așteptat și într-o reacție sincronă[130]. Entropii de activare negative mari au fost observate și în reacții sincrone și în reacții decurgînd în trepte [99,130], astfel că nici parametrii de activare nu pot constitui un argument de nezdruncinat în favoarea unuia sau altuia dintre mecanisme.

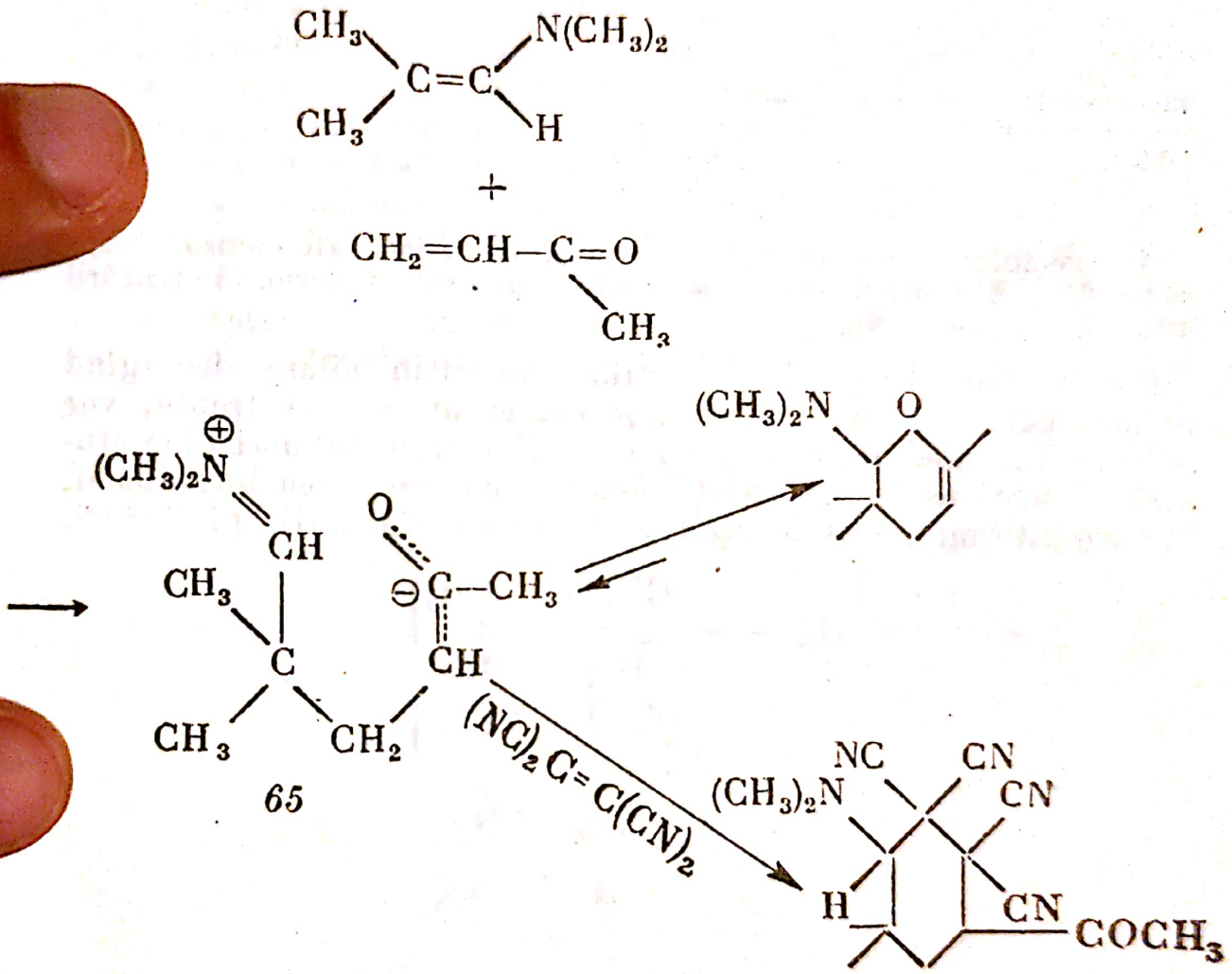
Identificarea intermediarului de reacție *49* și *50* se poate face din analiza atentă a produșilor de reacție și compararea acestor date cu datele cinetice. Într-adevăr, se vede cu ușurință că acești intermediari se pot transforma fie într-un produs cu ciclul de șase atomi (cicloadiție 4+2), fie într-un produs cu ciclul de patru atomi (cicloadiție 2+2).



Formarea celor doi produși prin aceeași etapă determinantă de viteză constituie o dovadă experimentală sigură că reacția decurge în trepte.

Scanned with OKEN Scanner

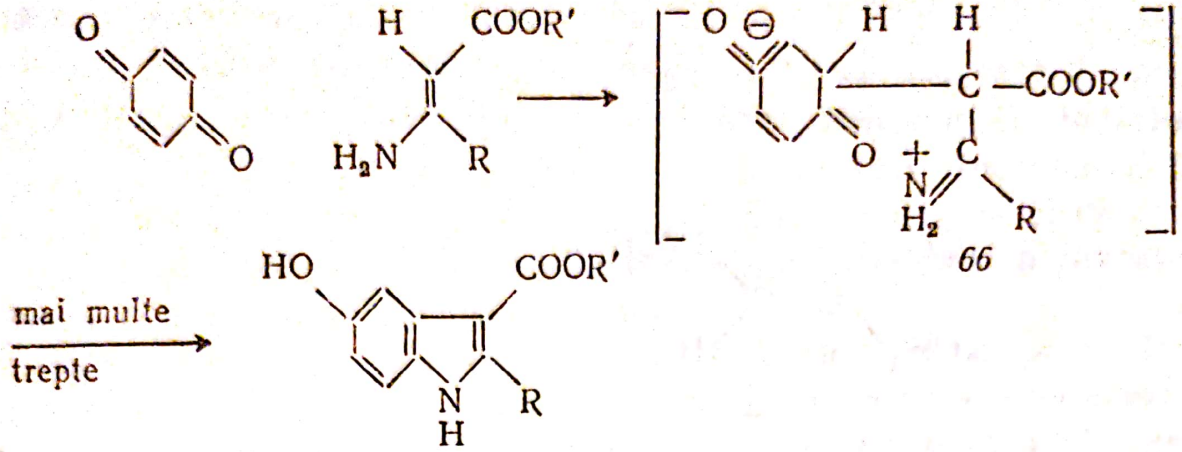
Cicloadițiile 2+4 între filodiene polare și diene polare și heteroatomice decurg de obicei în trepte prin intermediari polari, *49*[130]. Un exemplu îl constituie reacția dintre metilvinilcetonă (dienă heteroatomică) și o enamină[131] (filodienă polară). Intermediarul *65* poate fi „captat" cu ajutorul tetracianetilenei.



O reacție decurgînd printr-un intermediar de reacție *66*, similar intermediarului *65*, este sinteza Nenițescu a hidroxiindolilor[132,133]. Mecanismul

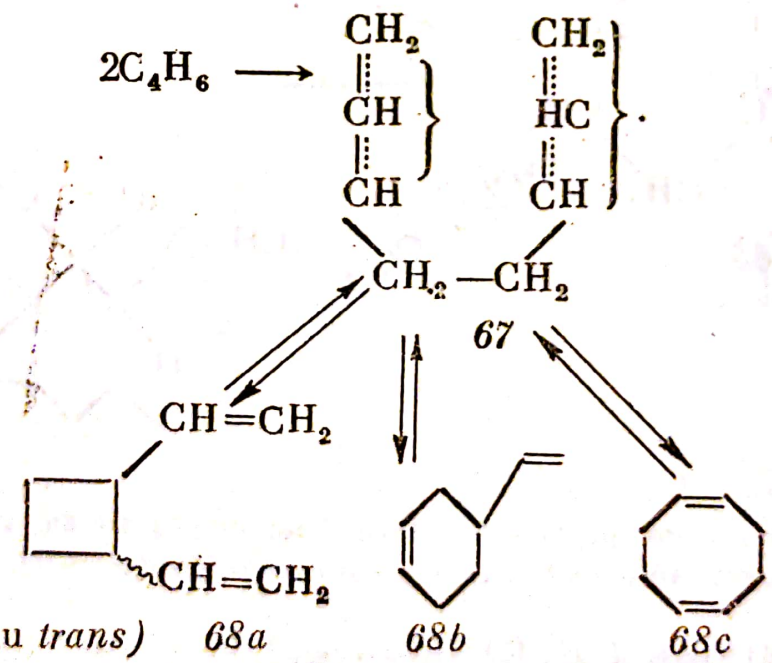
[131] I. FLEMING și M. H. KARGER, în „J. Chem. Soc." (C), *1967*, 226
[132] C. D. NENIȚZESCU, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", *58*, 1063 (1925).
[133] G. DOMSCHKE, în „Zeitschrift für Chemie", *6*, 41 (1966); „St. Cerc. chim." *14*, 673 (1966).

cel mai probabil al acestei reacții a fost propus de Răileanu și Nenițescu[134].



În exemplul de mai sus, intermediarul *66* nu se poate cicliza într-un aduct 2+4, în schimb poziția celorlalte grupe este favorabilă ciclizării la un derivat indolic.

Cicloadițiile dintre diene și filodiene puțin polare, decurgînd în fază gazoasă sau în soluții, în caz că au loc în trepte, vor admite intermediari diradicalici *50*. Exemplul cel mai bine studiat al unei asemenea reacții este ciclodimerizarea butadienei, în care intermediarul de reacție este diradicalul alilic *67* [21,99,106].

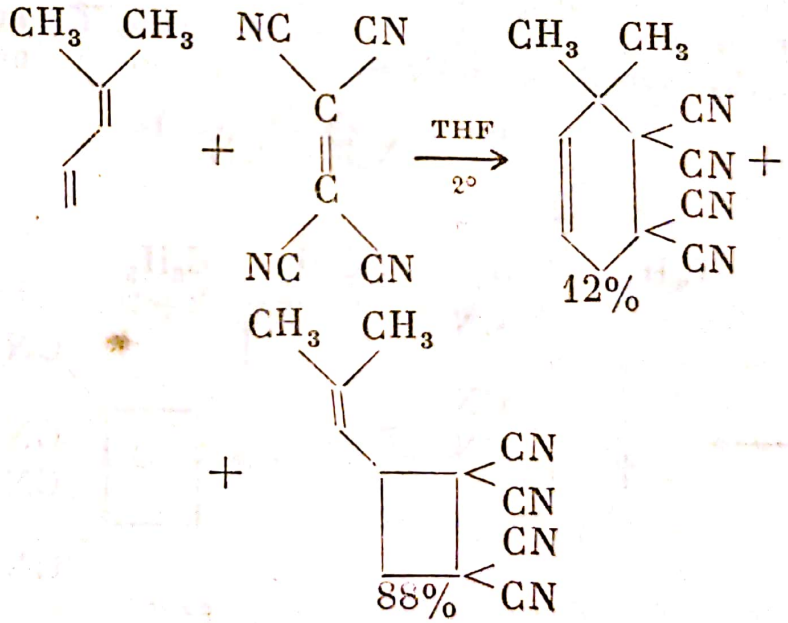


(cis sau *trans)* *68a* *68b* *68c*

[134] D. RĂILEANU și C. D. NENITZESCU, în „Rev. Roumaine Chim.", *10*, 339 (1965).

Produșii acestei reacții sînt produșii unei cicloadiții 2+2 (*68a*, divinilciclobutani), 2+4 (*68b*, 4-vinilciclohexenă) și 4+4 (*68c*, ciclooctadiena-1,5). Studierea produșilor de reacție rezultați în descompunerea aducților 68*a* — 68*c*[21,135,136] și compararea cineticii acestor reacții cu cinetica reacției directe de dimerizare[99] pledează în favoarea unui intermediar comun de reacție, *67*. Viața acestui intermediar este foarte scurtă, fiind apreciată la 10^{-11} — 10^{-12} *s*[99]. Transformarea rapidă a intermediarilor de tip *67* în produșii de reacție poate concura cu vitezele rotațiilor libere în jurul legăturii carbon—carbon, astfel că reacția să apară global stereospecifică. În acest caz se spune că intermediarul *67* „memorează" conformația inițială a substratului[106].

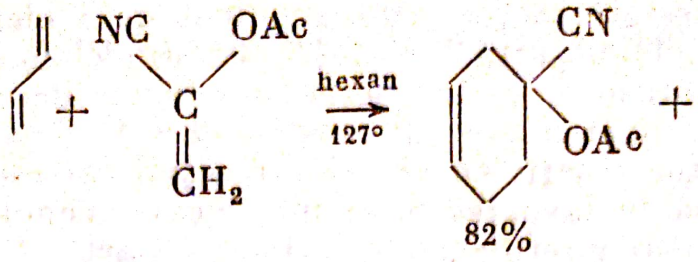
Aplicînd o metodă MO de perturbație, Herndon și Feuer[137] reușesc să calculeze proporția dintre derivatul ciclohexenic și ciclobutanic în cazul reacțiilor (16) — (18), admițînd uu intermediar diradicalic comun. Calculele efectuate sînt în bun acord cu rezultatele experimentale[138,139,140] demonstrînd că și în acest caz reacția în trepte este avantajată față de procesul sincron.

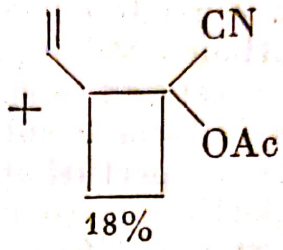


(16)

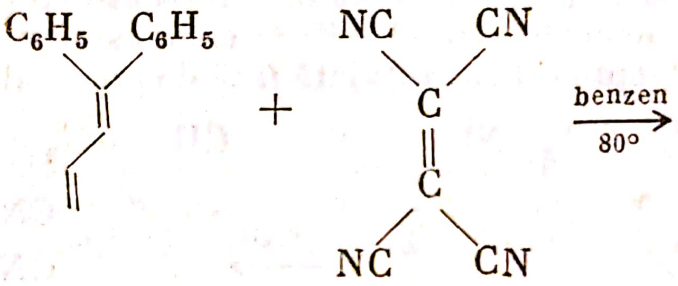
[135] R. SRINIVASAN și A. A. LEVI, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 3756 (1964).
[136] D. J. TRECKER și J. P. HENRY, în „J. Amer. Chem. Soc.", 902 (1964).
[137] W. C. HERNDON și J. FEUER, în „J. Org. Chem.", *33*, 417 (1968).
[138] C. A. STEWART, Jr., în „J. Amer. Chem. Soc.", *84*, 117 (1962).
[139] J. C. LITTLE, în „J. Amer. Chem. Soc.", *87*, 4020 (1965).
[140] J. K. EISCH și G. R. HENK, în „J. Org. Chem.", *31*, 589 (1966).

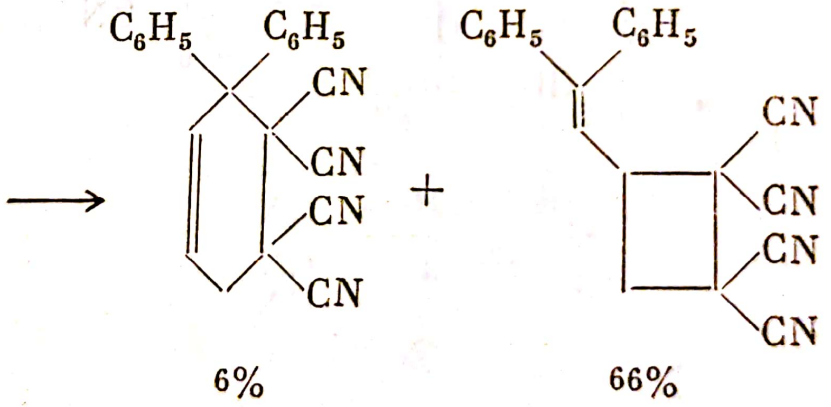
Scanned with OKEN Scanner





(17)





(18)

În toate exemplele citate, diena probabil că nu poate adopta conformație cisoidă plană, necesară în procesul sincron. Ar părea deci că singurele exemple sigure de cicloadiție concertate sînt cele ale dienelor ciclice, de tipul ciclopentadienei, în care conformația cisoidă este înghețată.

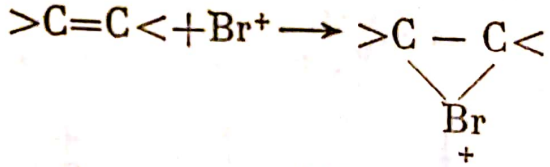
Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile de cicloadiție 2+4 fotochimice, fiind interzise de regulile Woodward-Hoffmann, vor decurge întotdeauna în trepte. În acord cu aceasta, în unele sinteze de acest tip au putut fi decelate specii triplet, diradicalice[141].

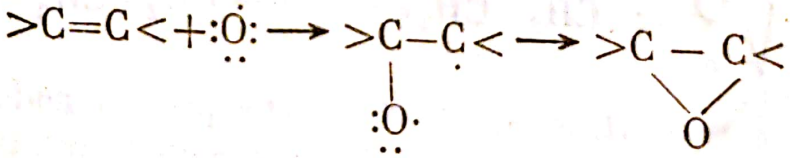
4.4. ALTE TIPURI DE CICLOADIȚII

4.4.1. Cicloadiții 2 + 1

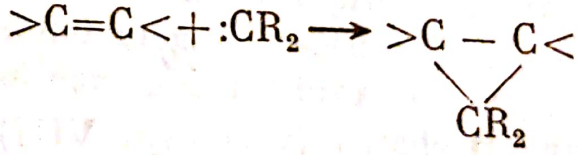
Cicloadițiile 2+1, ducînd la derivați cu un ciclu de trei atomi, implică adiția la o legătură multiplă a unui reactant avînd în același timp un deficit de doi electroni și doi electroni liberi. Acești doi electroni se pot găsi în același orbital, reactantul posedînd în acest caz un orbital vacant, sau se pot găsi fiecare în cîte un orbital ocupat parțial cu un singur electron. În primul caz reactantul va fi un dipol, în al doilea caz un diradical liber. Reacțiile de cicloadiție 2+1 cuprind exemple de reacții ionice (19), reacții radicalice (20) și reacții care pot fi considerate drept reacții „fără mecanism" (21). În cele ce vor urma vom discuta numai cicloadițiile carbenelor la alchene (21):



(19)



(20)



(21)

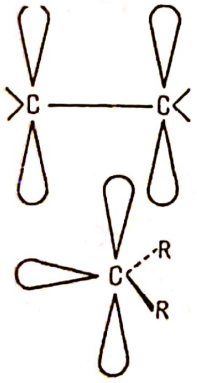
După cum s-a mai arătat (vezi cap. VIII), carbenele pot avea o structură singlet sau triplet. După Skell[142] adiția carbenelor singlet este asemănătoare reacției de formare a ionilor de haloniu (19). Datorită structurii acestora, adiția poate decurge

[141] G. S. HAMMOND, N. J. TURRO și R. S. H. LIN, în „J. Org. Chem.", *28*, 3297 (1963).

[142] P. S. SKELL și A. Y. GARNER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *78*, 5430 (1956).

concertat și reacția va fi stereospecifică, fapt confirmat de numeroase date experimentale[143,144]. Adiția carbenelor triplet va fi însă similară reacției oxigenului atomic cu alchenele (20). Ca și în această reacție[145], datorită formării unui intermediar diradicalic care urmează să sufere inversare de spin înaintea ciclizării, adiția va fi nestereospecifică, alchenele stereoizomere, *cis* și *trans*, dînd naștere aceluiași amestec de aducți stereoizomeri. Stereospecificitatea adiției poate servi deci la distingerea carbenelor singlet de cele triplet[142]. Această interpretare, deși confirmată de unele date experimentale[143,144,146], a ridicat în decursul timpului unele obiecții.

Considerații mecanic cuantice[147] indică faptul că cicloadiția metilenei singlet, $:CH_2$, la etilenă poate fi un proces sincron dacă atacul nu este simetric, *69*. În acest caz, nivelurile electronice din reactanți (etilenă și metilenă) se pot corela simetric cu nivelurile de legătură din trimetilena singlet, *70*, care la rîndul lor se corelează direct cu nivelurile de legătură din ciclopropan. Asemenea corelări nefiind posibile pentru metilena triplet, aceasta se adiționează în trepte, așa cum a fost presupus de Skell.



69

; $\overset{\downarrow}{C}H_2-CH_2-\overset{\uparrow}{C}H_2 \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{\overline{C}}H_2$

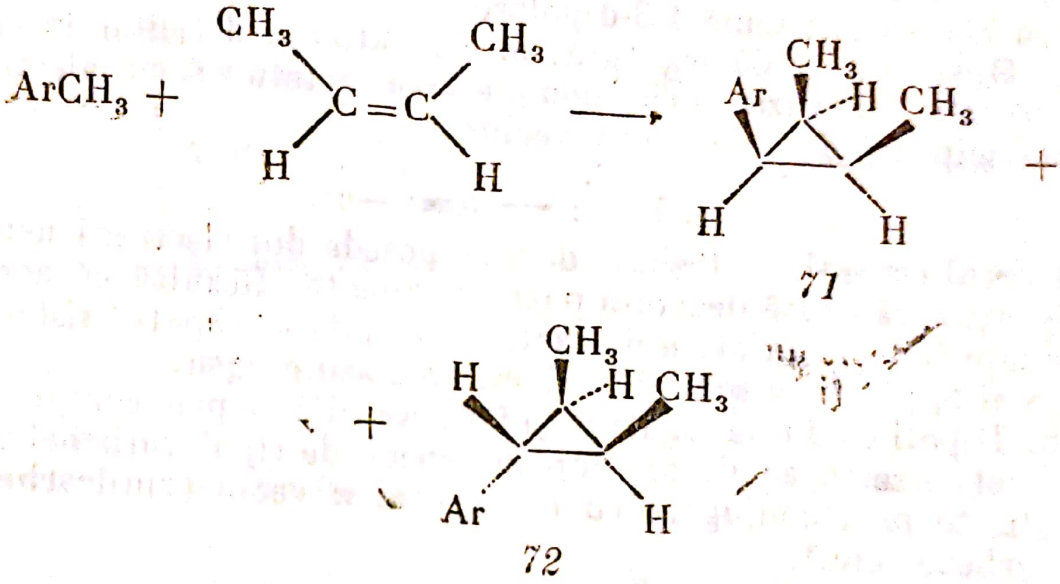
70

Rămîne desigur întrebarea (vezi cap. VIII) dacă carbenele sînt într-adevăr intermediari în reacțiile de formare de ciclopropani. Deși existența carbenelor este certă, iar structura aces-

[143] W. KIRMSE, ed., *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1964.
[144] W. KIRMSE, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, 1969.
[145] R. J. CVETANOVIČ, în „Can. J. Chem.", *36*, 623 (1958).
[146] R. SHINER, în „J. Amer. Chem. Soc.", *88*, 4759 (1966).
[147] R. HOFFMANN, în „J. Amer. Chem. Soc.", *90*, 1475 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

tora cunoscută[148], există în momentul de față părerea că în obținerea derivaților ciclopropanici prin reacții de eliminare α, intermediarii de reacție nu sînt carbenele ci specii carbenoide. Este interesant de menționat faptul că în cazul acestor specii, reacția prezintă pe lîngă stereospecificitate *cis* și stereospecificitate *endo*, observabilă în adiția carbenelor nesimetrice de tipul CHX. Astfel, adiția arilcarbenelor, ArCH:, substituite în nucleul benzenic cu grupe CH_3 și Cl (*m* și *p*) la *cis*-2-butenă poate duce la formarea unui aduct *endo* (*71*) și unui aduct *exo* (*72*):



71

72

Dacă carbenele respective sînt generate din diazoderivat $ArCHN_2$, cei doi izomeri rezultă în proporții practic egale, izomerul *endo* predominînd în mică măsură. Dacă însă carbena este generată pin eliminare α din dibromderivat ($ArCHBr_2$), izomerul *endo* predomină net, raportul între izomerii *endo* și *exo* fiind pentru Ar = p-$CH_3C_6H_4$ egal cu 8,1[149]. Adiția *cis* și *endo* a carbenelor nesimetrice sînt două trăsături comune cu ale sintezei dien, care întăresc convingerea că mecanismul trebuie să fie concertat. Nu s-a dat încă o explicație satisfăcătoare pentru adiția *endo*.

[148] W. B. De MORE și S. W. BENSON, în *Advances in Photochemistry*, vol. 2, W. A. Noyes Jr., G. S. Hammond și J. N. Pitts Jr., edit. Interscience, Publishers, 1964, p. 219.

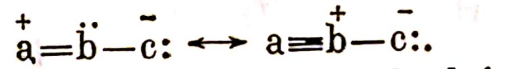
[149] G. L. CLOSS și R. A. MOSS, în „J. Amer. Chem. Soc.", *86*, 4042 (1964).

4.4.2. Cicloadiţii 2+3 (adiţii 1,3-dipolare)

O cicloadiţie 2+3 implică reacţia unui sistem 1,3-dipolar cu o componentă numită dipolarofilă, conţinînd o legătură dublă sau triplă. Aceste tipuri de cicloadiţii duc la compuşi heterociclici cu inele de 5 atomi.

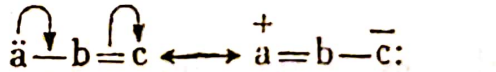
Sistemul 1,3-dipolar posedă la una din marginile sistemului un sextet de electroni şi deci o sarcină pozitivă, iar la cealaltă margine o pereche de electroni neparticipanţi. Dipolii 1,3 sînt sisteme mezomere, stabilizate prin conjugare internă. După modul de stabilizare a dipolului, după Huisgen[3], se disting patru clase de sisteme 1,3-dipolare.

a. Dipoli cu dublă legătură, în care atomul deficitar în electroni este stabilizat prin completarea octetului cu electroni neparticipanţi de la atomul vecin:

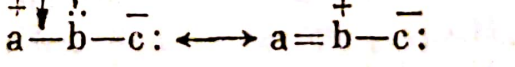


Atomul central, b, trebuie deci să posede doi electroni neparticipanţi şi să poată dezvolta patru covalenţe. Rezultă că acesta nu poate fi decît un atom de azot. Atomii de la capătul sistemului, a şi c, pot fi în schimb carbon, azot sau oxigen.

b. Dipoli cu dublă legătură şi fără stabilizare prin completare de octet. Asemenea dipoli cuprind specii de tipul carbenelor[150] stabilizate prin conjugare cu un orbital π vecin (vinilcarbene, cetocarbene etc.):



c. Dipoli fără dublă legătură stabilizaţi prin completarea octetului la atomul deficitar în electroni cu electroni neparticipanţi de la atomul vecin:



Atomul central, b, poate fi de data aceasta atît azot, cît şi oxigen. Atomii de la capătul sistemului pot fi carbon, azot, oxigen.

d. Dipoli fără dublă legătură şi fără stabilizare prin completare de octet. Un exemplu de asemenea dipol este trimetilena *70*. Exemple de dipoli 1,3 sînt date în tabelul XI.5.

[150] R. HUISGEN, în „Angew. Chem.", *73*, 368 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

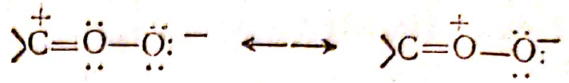
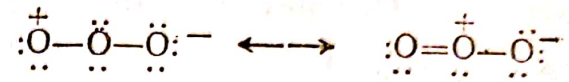
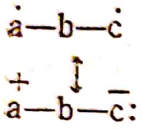
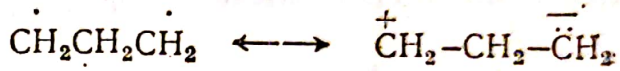
TABELUL XI. 5

Sisteme 1,3-dipolare

Tipul de dipol		Exemple de dipoli
$\overset{+}{a}=\ddot{b}-\overset{-}{c}:$	Nitrililide:	$-\overset{+}{C}=\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}< \longleftrightarrow -C\equiv\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}<$
$\updownarrow$	Nitrilimine:	$-\overset{+}{C}=\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}- \longleftrightarrow -C\equiv\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}-$
$a\equiv\overset{+}{b}-\overset{-}{c}:$	Nitriloxizi:	$-\overset{+}{C}=\ddot{N}-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow -C\equiv\overset{+}{N}-\ddot{O}:^{-}$
	Diazoalcani:	$:\overset{+}{N}=\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}< \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}<$
	Azide:	$:\overset{+}{N}=\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}-R \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}-R$
	Monoxid de azot:	$:\overset{+}{N}=N-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}-\ddot{O}:^{-}$
$\ddot{a}-b=c$	Vinilcarbene:	$-\ddot{C}-C=C< \longleftrightarrow -\overset{+}{C}=C-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}<$
$\updownarrow$		
$\overset{+}{a}=b-\overset{-}{c}:$	Cetocarbene:	$-\ddot{C}-C=\ddot{O}: \longleftrightarrow -\overset{+}{C}=C-\ddot{O}:^{-}$
	Vinilimine:	$:\ddot{N}-C=C< \longleftrightarrow :\overset{+}{N}=C-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}<$
	Cetoimine:	$:\ddot{N}-C=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\overset{+}{N}=C-\ddot{O}:^{-}$
$\overset{+}{a}-\ddot{b}-\overset{-}{c}:$	Azometinilide:	$>\overset{+}{C}=\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}< \longleftrightarrow >C=\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{C}}<$
$\updownarrow$	Azometinimine:	$>\overset{+}{C}-\ddot{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}- \longleftrightarrow >C=\overset{+}{N}-\overset{\cdot\cdot}{\overset{-}{N}}-$
$a=\overset{+}{b}-\overset{-}{c}:$	Nitrone:	$>\overset{+}{C}-\ddot{N}-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow >C=\overset{+}{N}-\ddot{O}:^{-}$
	Azoxiderivaţi:	$-\overset{+}{N}-\ddot{N}-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow -\ddot{N}=N-\ddot{O}:^{-}$

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL XI 5 *(continuare)*

Tipul de dipol	Exemple de dipol
Nitroderivaţi:	
Carboniloxizi :	
Ozon :	
 Trimetilenă :	
etc.	etc.

O mare parte dintre dipolii din tabelul XI.5 nu sînt substanţe stabile. Aceşti dipoli pot fi însă generaţi în prezenţa dipolarofilelor care captează dipolul 1,3 pe măsură ce acesta se formează (vezi de ex. mai jos).

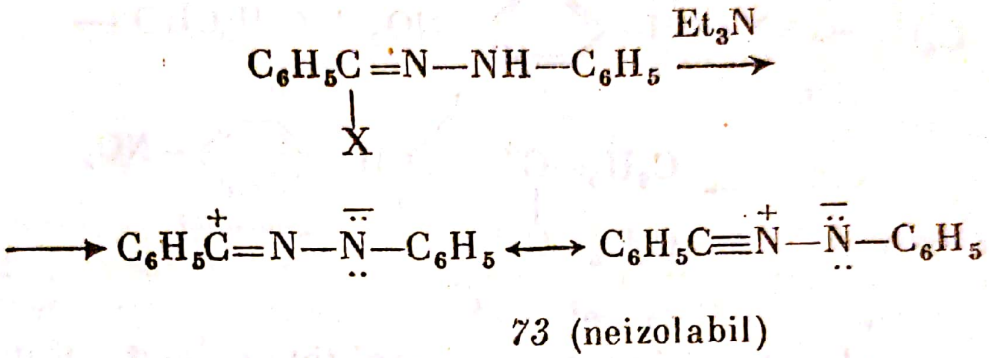
Cicloadiţiile 1,3-dipolare prezintă o frapantă asemănare cu reacţia Diels-Alder[78-90]. Dacă dipolul este stabil (de ex. diazoalcani alifatici, azide etc.), reacţia are loc prin simpla amestecare a reactanţilor, la cald sau la rece, în absenţa catalizatorilor sau luminii. Măsurători cinetice au arătat că reacţia este de ordinul doi (ordinul întîi în raport cu fiecare din reactanţi) constanta de viteză variind puţin cu natura mediului de reacţie, dar fiind sensibilă la modificările structurale ale dipolarofilei. Astfel, o mare parte dintre dipolii 1,3 se comportă ca donori de electroni, dipolarofilele cele mai reactive putînd coincide cu filodienele reactive[79,151,152]. Chiar, în reacţiile dipolilor cu cerinţe

[151] R. HUISGEN, H. J. STURM şi H. WAGENHOFER, în „Z. Naturforsch.", *17b*, 202 (1962).

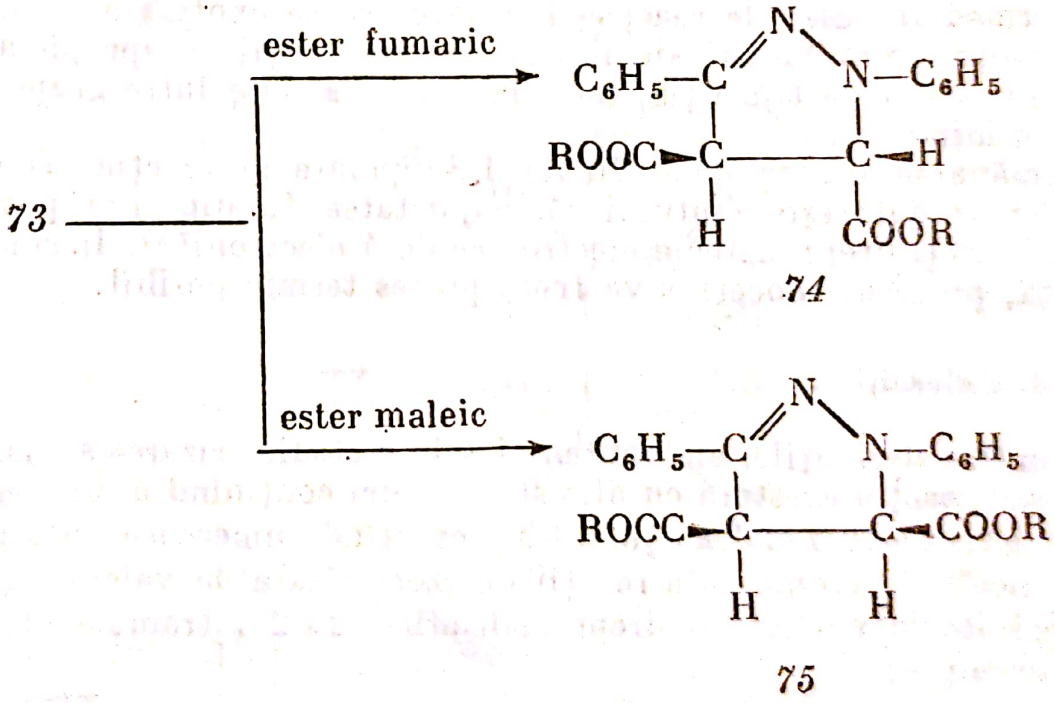
[152] A. ECKELL, R. HUISGEN, R. SUSTMANN, G. WALLBILLICH, D. GRASHEY şi E. SPINDLER, în „Chem. Ber.", *100*, 2192 1967).

Scanned with OKEN Scanner

sterice mici (de ex. ozonul), vitezele de reacţie sînt sensibile la prezenţa grupelor voluminoase la centrul de reacţie din dipolarofilă[3,79]. Entropiile de activare au valori negative mari ca cele observate în sinteza dien[151]. De asemenea dipolii 1,3 stabili cît şi dipolii 1,3 generaţi în mediul de reacţie dau aducţi stereospecifici, de exemplu:



73 (neizolabil)

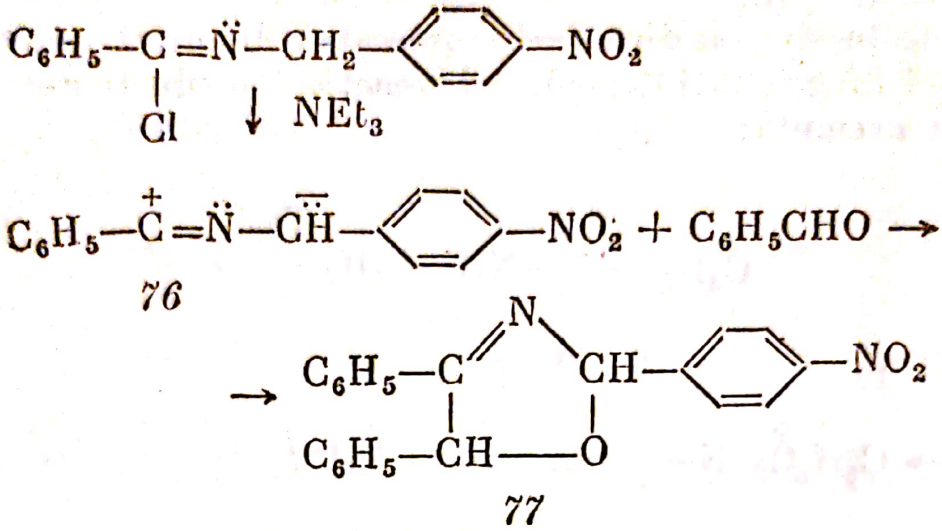


74

75

Poate faptul care pledează cel mai mult în favoarea unui mecanism concertat de reacţie este acela al orientării. De cele mai multe ori cicloadiţia 1,3-dipolară decurge diferit de sensul în care ne-am aştepta să decurgă dacă în reacţie ar apare interme-

diari polari de reacție. Astfel, nitril-ilida *76* reacționează cu benzaldehida pentru a forma aductul *77*[3], contrar așteptărilor.



Formarea aductului *77* nu poate fi explicată cu ajutorul unui intermediar polar de reacție. Formarea sa se explică ușor dacă admitem un mecanism sincron în care reactanții se apropie astfel în starea de tranziție, încît repulsiile sterice între grupe să fie minime.

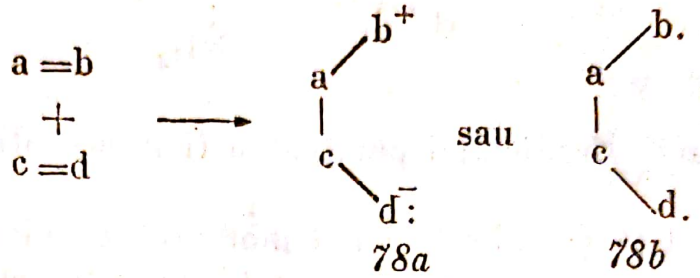
Asemănarea dintre cicloadițiile 1,3-dipolare și reacția Diels-Alder se datorește faptului că majoritatea 1,3-dipolilor pot fi considerați drept sisteme electronice de 4 electroni[7,80]. În consecință, procesul concertat va fi un proces termic posibil.

4.4.3. Cicloadiții 2+2

Formarea derivaților ciclobutanici prin ciclodimerizarea alchenelor sau reacția acestora cu alte substraturi conținînd duble legături active este o cicloadiție 2+2 prezentînd numeroase aplicații practice[81,153]. Numeroase reacții de izomerizare de valență[6] pot fi privite la rîndul lor drept cicloadiții 2+2 intramoleculare, de exemplu:

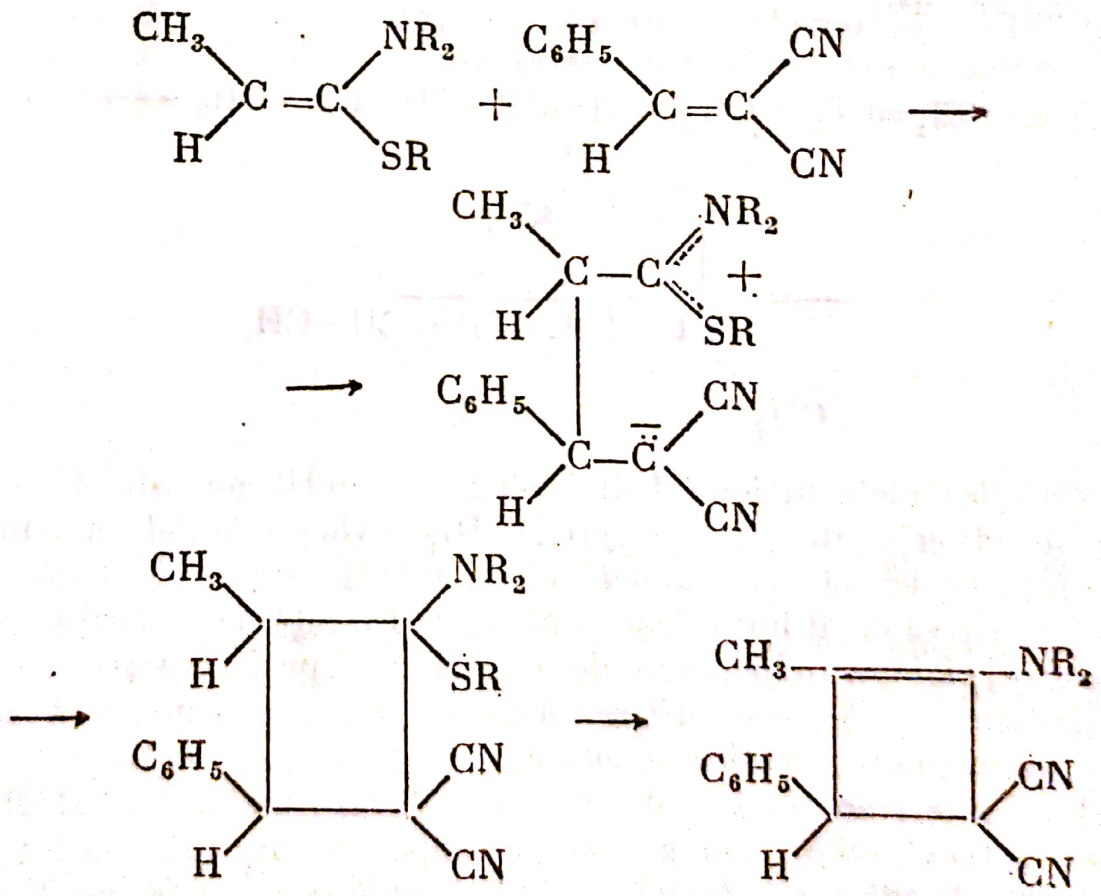
[153] E. VOGEL, în „Angew. Chem.", *72*, 4 (1960).

Teoria prevede că numai procesele fotochimice pot fi procese sincrone.[7] În realitate numeroase cicloadiții 2+2 au loc la simpla încălzire a reactanților, în absența luminii sau a catalizatorilor. Aceste procese trebuie să fie procese în trepte, în care intermediarii de reacție sînt fie specii polare *78a*, fie specii diradicalice, *78b*.

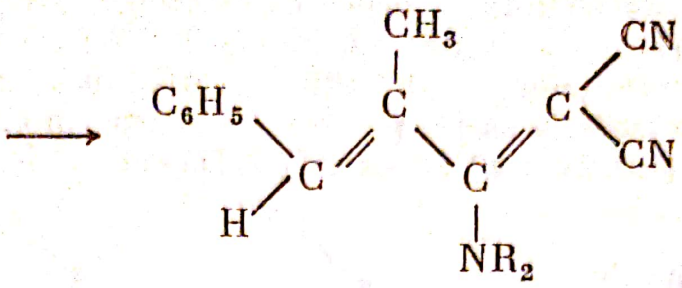


78a *78b*

Speciile dipolare *78a* au fost evidențiate în numeroase cicloadiții având loc între componente polare[130] (vezi și p. 673). Identificarea acestor intermediari este dedusă[154] din reacțiile pe care aceștia le suferă ulterior:

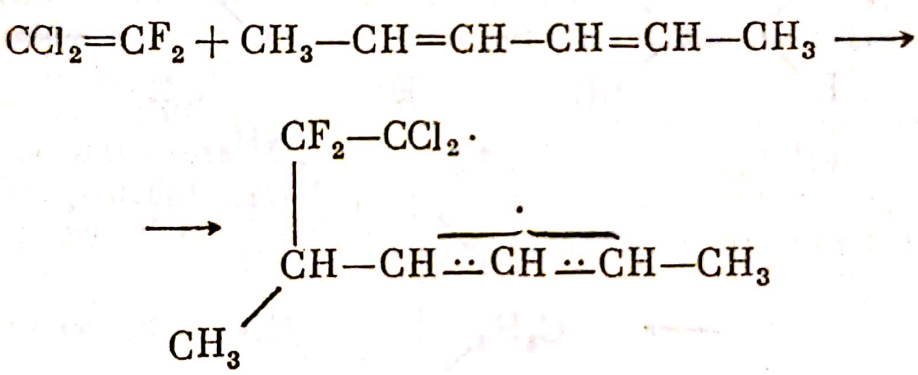


[154] R. GOMPPER și W. ELSER, în „Tetrahedron Letters", *1964*, 1971.



Intermediarii diradicalici par însă a fi intermediari obișnuiți de reacție[81].

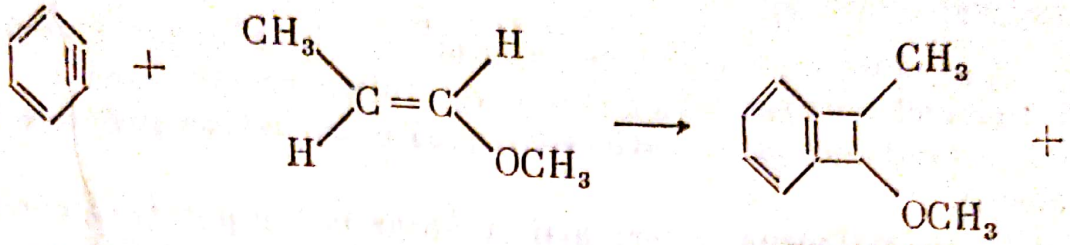
Astfel Bartlett și col.[82,83] au demonstrat că cicloadiția 1,1-diclor-2,2-difluoretilenei decurge întotdeauna în sensul formării diradicalului cel mai stabil. Mai mult, în adiția acesteia la cele trei hexadiene-2,4 stereoizomere rezultă un amestec de aducți, așa cum ar fi de așteptat dacă reacția ar decurge prin intermediari diradicalici[83]:



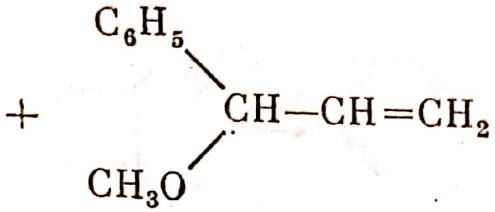
Cinetica cicloadiției 1,1-diclor-2,2-difluoretilenei este de asemenea diferită de cinetica adiției Diels-Alder. Astfel, în timp ce față de anhidrida maleică, ciclopentadiena este de 1350 ori mai reactivă decît butadiena (sinteză dien), față de diclordifluoretilenă, ciclopentadiena este de cca 3 ori mai puțin reactivă decît butadiena[154]. Această diferență de reactivitate este în acord cu mecanismul diradicalic admis.

Este interesant că și cicloadițiile 2+2 cu benzinul, unul dintre reactanții cei mai energici în cicloadiții, decurg tot prin intermediari diradicalici. Astfel, reacția benzinului cu *cis* sau *trans* propenilmetileter duce la un amestec de bezociclobutene (adiție

nestereospecifică) într-o proporție de 28% alături de 60% 3-fenil-metoxipropenă[155]:

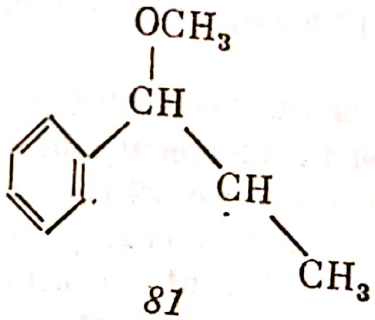


79 (28%)
Amestec, *cis* 37%
trans 63%



80 (60%)

Nespecificitatea cicloadiției, formarea alchenei *80* indică un mecanism în trepte, în care intermediarul *81* are o structură diradicalică:



81

5. PROBLEME

1. Să se stabilească reguli pentru transformările sigmatropice de ordin [1.j] în sisteme π-ionice.

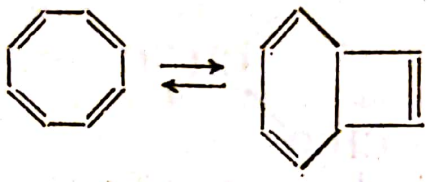
2. 2,3-dimetilbutadiena suferă la iradiere o închidere electrociclică la 1,2-dimetilciclobutenă, randamentul cuantic al acestei reacții fiind 0,12. Cum se poate explica faptul că în reacția 1-metilbutadienei (piperilenă) transformarea electrociclică la 3-metilciclobutenă are un randament cuantic de numai 0,03?

[155] I. TABUSHI, K. OKAZAKI și R. ODA, în „Tetrahedron", *25*, 4401 (1969).

(Indicație: paralel cu transformarea electrociclică au loc izomerizări *cis-trans*).

3. Ce produși se vor obține la iradiere din cicloheptatrienă-1, 3, 5 și ciclooctadienă-1,3? La care dintre aceste două poliene ciclice randamentul cuantic va fi mai mare (să se justifice răspunsul)?

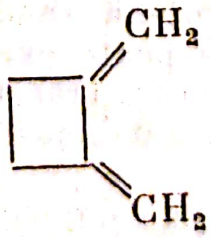
4. Ciclooctatetraena și derivații ei, chiar la temperatura camerii (deci proces termic), se află în echilibru cu un izomer de valență biciclic (R. Huisgen și M. Mietzsch, „Angew. Chem.," *76*, 36 (1964)



S-a putut demonstra că același echilibru se stabilește și la iradierea ciclooctatetraenei (proces fotochimic, G.J. Fonken, „Chem. and Ind", *1963*, 1625). Cum se poate justifica faptul că în ambele tipuri de procese, produsul de transformare electrociclică este același?

5. La tratarea bromclorcarbenei (ĊClBr) cu ciclopentenă se obțin doi izomeri, α și β. Izomerul α la tratare cu ion de argint pierde ion de clor cu aceeași viteză ca aductul obținut din ciclopentenă și diclorcarbenă. Izomerul β se comportă în această reacție similar aductului obținut din dibromcarbenă și ciclopentenă. Se cere să se arate care vor fi structurile celor doi izomeri α și β.

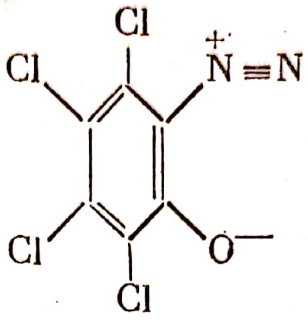
6. Ce produs de reacție se poate forma în reacția dienei *1* cu un exces de anhidridă maleică și la temperaturi de peste 100°?



1

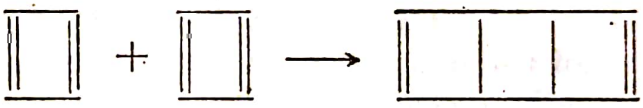
Scanned with OKEN Scanner

7. Ce explicație puteți găsi faptului că în transpoziția Claisen a eterilor alilici ai fenolului în lichid pur (fază condensată, absența dizolvanților) reprezentarea variației concentrației *orto*-alilfenolului format în timp dă o dreaptă care nu trece prin origine?
8. Ce ar trebui să rezulte la descompunerea sării de diazoniu *2* în prezență de ester acetilendicarboxilic?



2

9. În reacțiile în care se urmărește generarea ciclobutadienei se obțin dimeri ai acesteia:



Formarea dimerului poate fi privită ca o cicloadiție 2+2, cicloadiție 2+4 și cicloadiție 4+4. Ce tip de proces considerați că este cel mai probabil? Ce izomeri geometrici ai dimerului pot exista? În ce fel de procese poate rezulta fiecare dintre aceștia?

Scanned with OKEN Scanner

Indice de subiecte *

A

Accelerare anchimerică 132, 230,
— sinartetică 230
— sterică 209
Acenaftilen, adiţie la ~ 511
Acetilenă, stare excitată 314
Acetilene, adiţii electrofile 531
— , — nucleofile 547
— , reacţii de formare 444, 466
Acetat, ion, coeficient de activitate 168
— — , constantă de nucleofilicitate 166
— — , efect salin 157
— — , reacţii de acetoliză în prezenţă de ~ 157, 184, 240
Acetoliză, reacţii de ~ 141, 163, 185, 223, 231, 239, 243, 261, 284

— a 1,2; 5,6-dibenzociclohepta-1,3,5-trienil-7-etiltosilatului 184, 240
— a 2-(3-ciclopentenil)-etil-*p*-nitrobenzensulfonatului 145
— a derivaţilor de 7-norbornil, 7-norborna-2,5-dienil şi 7-norbornenil 237
— a fenil-2-etiltosilatului 144, 262
— a 1-fenil-2-propiltosilatului 144, 262
— a tosilaţilor primari 141
Acetofenonă, iodurare 75, 432
Acetonă, constantă dielectrică 150
— , dizolvant în reacţii de eliminare 480, 497
— , — — — — substituţie 158, 169, 209, 245
— , enolizare 435
— , în generare de radicali liberi 559, 583
— , valori Y 153
Acid acetic (vezi şi acetoliză)

* Numele substanţelor care apar în text nu sînt de regulă indexate, decît în măsura în care în text se acordă acestora o atenţie deosebită.

Scanned with OKEN Scanner

— — , constantă dielectrică 150
— — , solvolize în ~162, 196, 236, 263, 280, 472
— — , valori Y 153
— bromhidric, donor de hidrură 413
— — , adiţie electrofilă la alchene 527
— — , adiţie homolitică 558, 596, 598
— conjugat 80
— fluorhidric, bazicităţi în ~349
— — , constantă dielectrică 150
— — , în reacţiile alcanilor 407
— fluorsulfonic, în generarea ionilor de carbeniu 269, 271
— — , solvolize în ~231
— — , valoarea H_0 a acidului pur 271
— formic, constantă dielectrică 150
— — , solvolize în ~140, 185, 210, 231, 240, 468
— — , valori Y 153
— fumaric, adiţie de halogen 509, 515
— hipobromos, în reacţii de substituţie electrofilă 369
— hipocloros, în adiţii la alchene 506, 507
— — , în reacţii de substituţie electrofilă 368
— maleic, adiţii de halogen 509, 515
Acid percloric, în acetoliza tosilatului de colesteril 136, 162
— — , în iodurarea acetonei 432
— sulfuric, în generarea ionilor de carbeniu 273, 407
— — , solvoliză în ~231
— — , valori H_0 ale amestecurilor H_2SO_4-H_2O 86
— trifluoracetic, constantă de aciditate 150
— — , — dielectrică 150
— — , solvolize în ~140, 185, 231, 263
Aciditate cinetică 418
Acizi, definiţie 80
— diclorsuccinici, eliminare din 489
— Brönsted 80
— duri 90
— Lewis 90, 327, 377
— moi 90
— , tărie, vezi funcţia de aciditate
Adiţie, reacţii de ~502
— *anti* 508
— *cis* 515, 529
— , clasificare 502
— de halogen 504
— — halogenuri de sulfenil 525
— — hidracizi 527
— — săruri de mercur 525
— electrofilă 503
— — , cinetică 517
— — la ciclopropan 533
— — — diene 522
— — , reversibilitate 521
— — , stereochimie 508, 511
— *endo* 667, 679
Adiţie homolitică 596
— — stereospecifică 591, 598
— nucleofilă 536
— — la grupa carbonil 536
— — — acetilene 547
— — — alchene 546
— — , stereochimie 541
— *sin* 508

Scanned with OKEN Scanner

— solvolitică 506
— *trans* 508, 510
Alcani, aciditate 422
— , reacţii cu acizi protonici 408
— , — de izomerizare 393
— protonaţi 408
Alchene, aciditate 421
— , reacţii de acilare 396
— , — — alchilare 279, 395
— , — — halogenare 504, 592, 596
— , — — protonare 278, 527
Alcheniu, ioni de ~ 266
Alchilare, v. Fridel-Crafts
— , compararea reacţiilor de alchilare aromatică cu reacţiile SN, 227, 347, 378
Alchilcarbeniu, ioni de ~ 267, 273
Alchilsodiu în eliminări 478
— — polimerizarea alchenelor 548, 551
Alchiniu, ioni de ~ 266
Alcool etilic, constantă dielectrică 150
— — , dizolvant în reacţii de substituţie 231, 240
— — , valori Y 153
Alcooli, reacţie cu clorură de tionil 180, 181
Alil, calculul MO al sistemului 63
— , carbocation, în reacţii SN 202
— derivaţi, în reacţii SN 202
— — , în transformări electrociclice 637
— , radical 55, 558, 592
— , — , în transpoziţia Cope 623
Aminare, reacţii de ~ cu cloramină 332
Anioni ambidenţi 432
3-p-Anisil-2-butil-*p*-toluensulfonat, solvoliză 161
Arilcarbeniu, ioni de ~ 272
Ariletene, adiţii la ~ 519, 533
Arrhenius, ecuaţia lui ~ 75
Asistenţă anchimerică 132, 230
Autooxidare 611
Atomi marcaţi 185 (vezi şi marcarea izotopică)
Azidă, ion, reacţii 185, 303
Azoderivaţi, descompunerea fotochimică 570, 581
Azoderivaţi, descompunere fotosensibilizată 581
— , — termică 569

B

Bază conjugată 80
— — , eliminare din ~ 445, 462
Baze cuaternare de amoniu, eliminare din ~ 461, 479, 481
Baze, definiţie 89
Baze dure 91
— moi 91
Benzen, aplicarea operaţiilor de simetrie în calcularea energiilor orbitalilor moleculari 42
— , aplicarea metodei perturbaţiei 55
— , constantă dielectrică 150
— Dewar 641
— , dizolvant în reacţii de substituţie nucleofilă 170
Benzeniu, ion de ~ 267
Benzhidril derivaţi, reactivitate în SN 158
Benzil, calculul coeficienţilor orbitalului de nelegătură 49
— , derivaţi în reacţii SN 142

Scanned with OKEN Scanner

Triarilcarbeniu, ioni de ~ 272
Triazoline, descompunere 569, 582
Triciclobutoniu, ion 252
Triciclopropilcarbinol, pK_{R^+} 235
Trifenilclormetan, reacţii SN 170
Trifenilmetil, ion de ~ 306
— , radical ~ 557, 572
Trimetilenmetan 232
Trishomociclopropeniliu, ion de ~ 258
Tropiliu, ion de ~ 275

V

Vinil, derivaţi, în solvolize 201
Vinilciclohexenă, formare 626, 674
Viteză de reacţie 71
— limită de întîlnire 375
Viteze relative, vezi constante de viteză relative

W

Wagner-Meerwein, transpoziţie ~ 228, 277, 505, 528
Walden, inversie ~ 175, 222
Wheland, metoda ~ 53, 334, 348
Williamson, reacţie 126
Woodward-Hoffmann, reguli ~
— — , — ~ în cicloadiţii 655
— — , — ~ — transformări electrociclice 636
— — , — ~ — — sigmatropice 623

Z

Ziegler-Natta, polimerizare 548

Y

Y, valori 153

Scanned with OKEN Scanner